



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Estudio de la estructura cristalina y de las propiedades electrónicas de los compuestos tipo doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. EN C. JOSÉ LUIS ROSAS HUERTA

TUTOR PRINCIPAL

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CO-TUTOR

DR. ELIEL CARVAJAL QUIROZ

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA, UNIDAD CULHUACAN

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ

FACULTAD DE CIENCIAS

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE

INSTITUTO DE FÍSICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., marzo de 2020



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.

Índice

Agradecimientos	v
Dedicatorias	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Motivación	xiii
<u>Capítulo 1. Estado del Arte</u>	1
1.1. Introducción: estructura cristalina, propiedades y aplicaciones de compuestos tipo perovskita	1
1.2. Antecedentes de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$	6
1.3. Métodos de síntesis de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$	13
1.4. Objetivos	17
1.5. Hipótesis	18
<u>Capítulo 2. Síntesis y fundamentos de las técnicas de caracterización</u>	19
2.1. Síntesis de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ por estado sólido	19
2.2. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld	21
2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	24
2.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	27
2.5. Espectroscopía Mössbauer	30
<u>Capítulo 3. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), modelado y cálculos computacionales</u>	35
3.1. DFT	35
3.2. Método de superceldas	43
3.3. Condiciones de cálculos DFT	46
<u>Capítulo 4. Resultados y discusión</u>	55
4.1. Estructura cristalina y microestructura	55
0.5	63
4.2. Orbitales atómicos, banda de valencia y estados de oxidación: XPS y Mössbauer	66
4.3. Densidad de estados electrónicos y momentos magnéticos: DFT	78

Conclusiones	90
Apéndice A	92
Referencias	94
Trabajos presentados en congresos	98
Trabajos publicados	100

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto Politécnico Nacional por todo el apoyo otorgado durante el desarrollo de este trabajo de tesis, a través de los proyectos DGAPA-UNAM IN109718/30 y IN115219, e IPN-SIP 20181937 y 20202106. Así como por el uso de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado mediante la Beca Nacional para estudios de posgrado. A la Fundación Telmex Telcel por la beca proporcionada para estudios de posgrado.

A mi comité tutor, los Doctores Raúl Escamilla Guerrero, Martín Romero Martínez, Eliel Carvajal Quiroz y Jesús Ángel Arenas Alatorre, por el apoyo, paciencia y vocación.

A los miembros del jurado; los Doctores José Álvaro Chávez Carvayar, Radamés Ricardo Reynoso Manríquez, Rebeca Sosa Fonseca, Eugenia Paola Arévalo López, por sus acertados comentarios, sugerencias y correcciones para mejorar este trabajo.

A mis compañeros y amigos del posgrado; David, Jesús y Miguel por las buenas charlas, colaboraciones, consejos y momentos divertidos.

Al Dr. Ignacio Figueroa por prestarnos el tanque de H₂/Ar para la síntesis de los compuestos.

A todo el personal técnico y administrativo de la UNAM, el IIM, el IPN y la ESIME UC que siempre tuvieron la mejor disposición. En particular a los técnicos Lázaro Huerta, Adriana Tejeda, José Luis Pérez, Francisco Attilio Sarmiento, Roberto Hinojosa, Caín González, Fernando Silvar, Samuel Tehuacanero, Roberto Hernández; y a las secretarias María Isabel Gómez, María Luisa Reséndiz y Diana Elizabeth Arias.

.....a todos.....¡GRACIAS!

Dedicatorias

A mis compañeros y amigos, por el apoyo y los buenos momentos que hicieron este proyecto más fácil.

A mi familia, que siempre han estado presentes en mi vida, y que sin su apoyo este proyecto no hubiera sido posible.

A mi madre, que siempre ha estado a mi lado en todo momento.

A mi hermano Raúl, el mejor ejemplo a seguir.

Resumen

La gran diversidad de propiedades que presentan los compuestos con estructura tipo perovskita ha atraído la atención de la comunidad científica desde mediados del siglo pasado, razón por la cual este tipo de compuestos son intensamente estudiados. El compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es uno de los más representativos de las perovskitas, debido a los comportamientos ferromagnético y medio-metal (HF, *half metal*) que presenta a temperatura ambiente, además de las conductividades iónica y electrónica que permiten utilizarlo en las SOFCs. Adicionalmente, es posible modular sus propiedades por defectos, como vacancias de oxígeno o antisitio entre el Fe y el Mo; o bien al hacer sustituciones químicas de alguno de sus elementos, como en el caso de Mo por Nb, con lo que se obtiene un comportamiento semiconductor antiferromagnético cuando la sustitución es total. Lo anterior potencializa las aplicaciones de estas perovskitas en dispositivos termoeléctricos y fotocatalizadores, los cuales tienen impacto directo en los problemas del medio ambiente actuales.

Entre la abundancia de los trabajos reportados, resultan escasos los trabajos relacionados a la sustitución de Mo por Nb; debido a esto, en esta tesis de investigación se realizó un estudio experimental – teórico de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Uno de los objetivos fue aclarar la controversia respecto a la estructura que presentan estos compuestos: se han reportado con estructura cúbica, tetragonal y ortorrómbica. Se propuso una estructura tetragonal con grupo

espacial $I4/m$, con lo cual los estudios de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld indican que los iones de Nb sustituyen a los de Mo, induciendo un incremento en los parámetros de red. Dicha simetría tetragonal es confirmada a través de medidas de microscopía electrónica de transmisión. Por otra parte, los estudios de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) mostraron una valencia mixta para los iones $Fe^{2+/3+} - Mo^{6+/5+}$, la cual tiende a ser únicamente Fe^{3+} cuando sólo hay Nb en el compuesto. Los estados de valencia mixta de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} son también identificados a través de estudios de espectroscopía Mössbauer. En los espectros Mössbauer se identificaron dos sextetos para las posiciones del $Fe^{2+/3+}$ rodeado por Mo, mientras que un doblete es asociado para el Fe^{3+} rodeado de Nb. La banda de valencia medida a través de XPS muestra un incremento en la intensidad en cero eV conforme el contenido de Mo aumenta, lo cual sugiere que los portadores de carga se incrementan confirmando así la transición de semiconductor a conductor conforme aumenta el contenido de Mo en los compuestos. Los cálculos computacionales, realizados en el marco de LDA+U, muestran una disminución de la brecha energética conforme se incrementa la cantidad de Mo en el compuesto $Sr_2FeMo_{1-x}Nb_xO_6$ reafirmando la transición de semiconductor – conductor debido al electrón extra proporcionado por el Mo en comparación con el Nb. Se determina que los orbitales **d** del Mo y Fe, además de los orbitales **p** del O, son los principales portadores en torno a la energía de Fermi. Finalmente, se identificó la influencia del Mo en la alineación de los momentos magnéticos del Fe, en función de la cantidad de Mo presente en el compuesto: se determina que conforme se incrementa el contenido de Mo, se observa la transición de antiferromagnético a ferromagnético.

Abstract

The great diversity of properties presented by compounds with perovskite-like structure has attracted the attention of the scientific community since the middle of the last century, for this reason these types of compounds are intensively studied. The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound is one of the most representative perovskites, due to the ferromagnetic and half-metallic behaviors that it presents at room temperature, in addition to the ionic and electronic conductivities allow to be used in solid oxide fuel cells. Additionally, it is possible to modulate its properties by defects, such as oxygen vacancies or antisite between Fe and Mo; or by making chemical substitutions of any of its elements, as in the case of replacing Mo by Nb, which results in a semiconductor antiferromagnetic behavior when the replacement is complete. The above arguments potentiate the applications of these perovskites for thermoelectric and photocatalysts devices, which have a direct impact on the problems on current environmental problems.

Among the abundance of research work, regarding on the substitution of Mo by Nb is scarce; due to this, an experimental-theoretical study of the $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ system was carried out in this research. A principal aim was to clarify the controversy regarding the structure of these compounds: they have been reported with cubic, tetragonal and orthorhombic structures. Proposing a tetragonal structure with $I4/m$ space group, studies of refinement of the crystalline structure by the Rietveld method indicate that the Nb ions replace those of Mo, increasing the lattice parameters. The tetragonal symmetry is confirmed through transmission

electron microscopy (TEM) measurements. On the other hand, studies of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed a mixed valence for ions $\text{Fe}^{2+/3+}$ - $\text{Mo}^{6+/5+}$, which tends to be only Fe^{3+} when there is only Nb in the compound. The mixed valence states of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions are also identified through Mössbauer spectroscopy studies. In the Mössbauer spectra, two sextets were identified for the positions of the Fe surrounded by Mo, while a doublet is associated for the Fe surrounded by Nb. The valence band measured through XPS shows an increase on the intensity at Fermi level as the Mo content increases, which suggests that charge carriers increase thereby confirming the transition from semiconductor to conductor as the Mo content in the compounds increases. The computational calculations, carried out within the framework of LDA + U, show a decrease in the energy band gap as the amount of Mo in the $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ compound increases reaffirming the semiconductor-conductor transition due to the extra electron provided by the Mo compared to the Nb. It is determined that the d orbitals of Mo and Fe, in addition to the p orbitals of O, are the main carriers around the Fermi energy. Finally, the influence of Mo in the alignment of the magnetic moments of Fe was identified, depending on the amount of Mo present in the compound: it is determined that as the Mo content increases, the transition from antiferromagnetic to ferromagnetic is observed.

Motivación

La crisis ambiental actual generada por el uso desmedido e inconsciente de los llamados combustibles fósiles, exige afrontar nuevos retos tecnológicos para la generación de energía eléctrica de la manera menos contaminante y con la mayor eficiencia posible. Existen las llamadas energías renovables como la eólica, hidráulica, geotérmica o solar, las cuales no son totalmente “verdes”, debido a que la implementación de éstas requiere la modificación de ecosistemas, o bien, el uso de materiales altamente contaminantes con lo cual se sigue teniendo un alto impacto en el medio ambiente. Por este motivo es imprescindible el desarrollo de otras tecnologías para combatir las repercusiones del cambio climático. Tecnologías prometedoras para hacer frente a este problema son las SOFC, dispositivos termoeléctricos y dispositivos para generación de hidrógeno [1-3]. Los compuestos tipo perovskita son materiales que presentan propiedades potencialmente convenientes para ser empleados en estos dispositivos. El $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es un compuesto tipo perovskita doble que se emplea principalmente como ánodo en SOFC y en dispositivos espintrónicos para el almacenamiento de información, debido a la conductividad iónica y eléctrica, así como al comportamiento ferromagnético y medio-metálico (HM *half metal*) con alta temperatura de Curie. La sustitución total de Mo por Nb en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, induce una transición electrónica y magnética: pasa de ser HF a semiconductor y de ferromagnético a antiferromagnético, conservando la estructura cristalina; por lo cual, podría ser empleado como fotocatalizador en celdas solares y como cátodo en las SOFC. El

compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ha sido ampliamente estudiado, en tanto que la investigación referente al $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ es escasa, y menor aún lo es para la solución sólida $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Además, existe controversia de cuál es la estructura cristalina que presenta el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, por lo cual, una de las propuestas de este trabajo de investigación es determinar que estructura cristalina es la más estable, a partir de medidas experimentales y cálculos teóricos, así como hacer un estudio sistemático de la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de la solución sólida $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, el cual hasta este momento no ha sido llevado a cabo.

Capítulo 1. Estado del Arte

En este capítulo se presentan los antecedentes de los compuestos tipo perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, así como las diferentes técnicas de síntesis para dichos compuestos.

1.1. Introducción: estructura cristalina, propiedades y aplicaciones de compuestos tipo perovskita

En su forma ideal, los compuestos tipo perovskita se describen con la fórmula general ABX_3 y constan de tres elementos químicos diferentes: A, B y X, en una proporción 1:1:3. Condensan en una estructura cúbica con la particularidad de octaedros en los vértices (fig. 1.1.1). Los átomos etiquetados A y B son cationes metálicos, en tanto que los X son aniones no metálicos. El catión A (de mayor radio iónico) estará en el centro del cubo y los cationes B ocuparán los ocho vértices, en posiciones octaedrales debidas a los aniones X que se encuentran en los puntos medios de las doce aristas del cubo. De modo que los cationes A están coordinados con 12 aniones, los sitios B están coordinados con seis aniones que forman un octaedro a su alrededor y finalmente, los aniones están coordinados con dos cationes del tipo B como primeros vecinos y cuatro del tipo A como segundos vecinos, estando los últimos un 40% más lejanos que los primeros [4]. No obstante, pocos compuestos tienen la estructura ideal descrita; frecuentemente los

compuestos presentan una simetría distorsionada, principalmente debido a la diferencia de tamaño de los cationes, que generan redes tetragonales u ortorrómbicas principalmente.

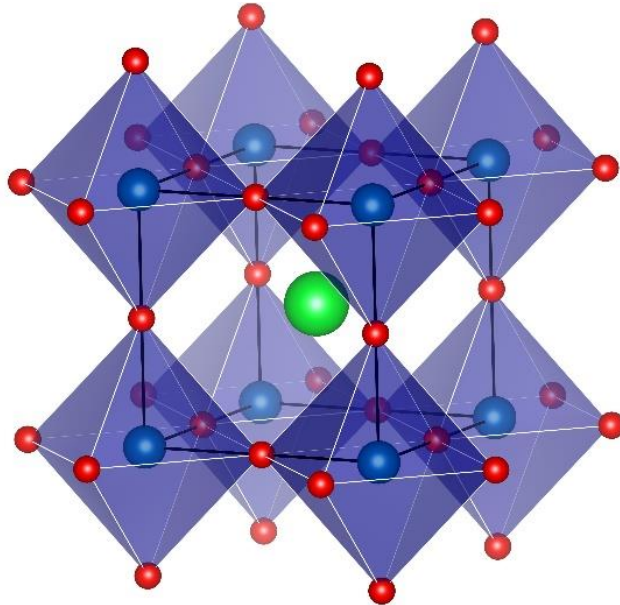


Figura 1.1.1. Estructura ideal de un compuesto tipo perovskita. Los cationes A y B están representados por las esferas verdes y azules, respectivamente, en tanto que el anión X lo está por las esferas rojas.

Los compuestos con estructura tipo perovskita son materiales muy interesantes, debido a la gran diversidad de propiedades físicas que presentan: polarización de espín elevada, conducción iónica y/o electrónica, gran sensibilidad a la presencia de oxígeno, superconductividad, propiedades ópticas, actividad catalítica y comportamiento medio-metálico (HM, *half metal* por sus siglas en inglés). La propiedad HM se refiere a un comportamiento electrónico para el cual en un canal de espín existen estados electrónicos atravesando la energía de Fermi, en tanto que en el otro hay un gap). Sus propiedades se ven afectadas por dos parámetros importantes: las sustituciones químicas y los defectos. Una

consecuencia de las sustituciones químicas en los sitios B es la generación de estructuras más complejas: las perovskitas dobles con fórmula química $A_2BB'X_6$ y estructura tetragonal, ortorrómbica, o menos probable, cúbica. Los cationes B y B' pueden presentarse ordenados en planos, alternándose en las tres direcciones espaciales, o desordenados por completo; mostrando disposiciones octaedrales. La capacidad de ordenarse dependerá de las diferencias de carga y de radio iónico entre ellos [4-6]. Por otro lado, los defectos más comunes que se presentan en este tipo de compuestos son vacancias de oxígeno, de los metales de transición y defectos antisitio. En lo que resta de esta sección y en la sección 1.2 se abordan trabajos relevantes para esta investigación; sin embargo, el estudio se centra en las sustituciones químicas.

La diferencia de radios iónicos de los elementos presentes puede producir el arreglo de los dos tipos de iones. De tal modo que es posible tener súper estructuras con ordenamiento en los sitios B; es decir, una disposición alternante de los sitios B y B' en las tres direcciones espaciales. Entre este tipo de estructuras se tiene la tipo K_2NiF_4 y Brownmillerita, ambas presentan vacancias en el sitio del anión, y la última se puede representar por las fórmula $A_2B_2O_5$. Las vacancias de oxígeno en los compuestos del tipo $A_2B_2O_5$ tienen un arreglo ordenado: el número de coordinación del sitio A es de ocho y la celda unidad contiene arreglos BO_6 tanto como BO_4 , que también están en un arreglo ordenado. Los óxidos de cobre y los óxidos de níquel son compuestos del tipo $A_2B_2O_5$ que tienden a adoptar la estructura Brownmillerita, por la gran cantidad de vacancias de oxígeno. Por otro lado, las estructuras del tipo K_2NiF_4 son conocidas por sus propiedades superconductoras, están compuestas

por dos tipos de estructuras: la de la perovskita KNiF_3 y la de sal de roca KF , las cuales se encuentran conectadas en serie [7].

Finalmente, si se tiene a la estructura ordenada con una baja concentración de vacancias, se llega a las perovskitas dobles, que son las de mayor interés en este trabajo. Este tipo de estructuras se representan por la fórmula general $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$. La diferencia principal entre éstas y las perovskitas simples radica en que los cationes del sitio B se van alternando en la estructura (fig. 1.1.2). El compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es un ejemplo de este tipo de estructuras; ha sido ampliamente estudiado debido a su alta temperatura de Curie ($T_c \sim 420 \text{ K}$), el comportamiento HM y la alta polarización de espín que presenta [6]. Debido a esto, el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es un compuesto conveniente para su uso como ánodo en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés, *solid oxide fuel cell*); o bien, dada la polarización del espín, resulta útil en dispositivos espintrónicos para almacenamiento de información [8-11]. Adicionalmente, el interés en este compuesto se ha incrementado debido a que es posible modificar las propiedades al sustituir un elemento del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, a tal grado que se puede tener un comportamiento semiconductor, cuando W o Nb sustituyen al Mo, manteniendo la misma estructura [10, 12]. Es así que se puede pensar en una modulación de las propiedades en función del contenido de los elementos en el compuesto. Aun cuando estos compuestos resultan materiales con gran potencial para ser empleados en distintas aplicaciones, también es cierto que el costo de síntesis es elevado: se requieren temperaturas de calcinación elevadas (mayores a 1100°C), durante tiempos prolongados (más de 10 horas) y utilizando atmósfera reductora.

Al no recurrir a una atmósfera adecuada implica mayor tiempo de calcinación, por lo que debido a esto, parece ser que estos materiales son poco viables para ser empleados. No obstante, se espera que en un futuro no lejano la tecnología y el avance en la investigación permitan obtener estos materiales de manera más económica. Por esta razón, en este trabajo de investigación se estudian los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ desde un enfoque experimental-teórico, para una mejor comprensión de las propiedades que presentan estos compuestos.

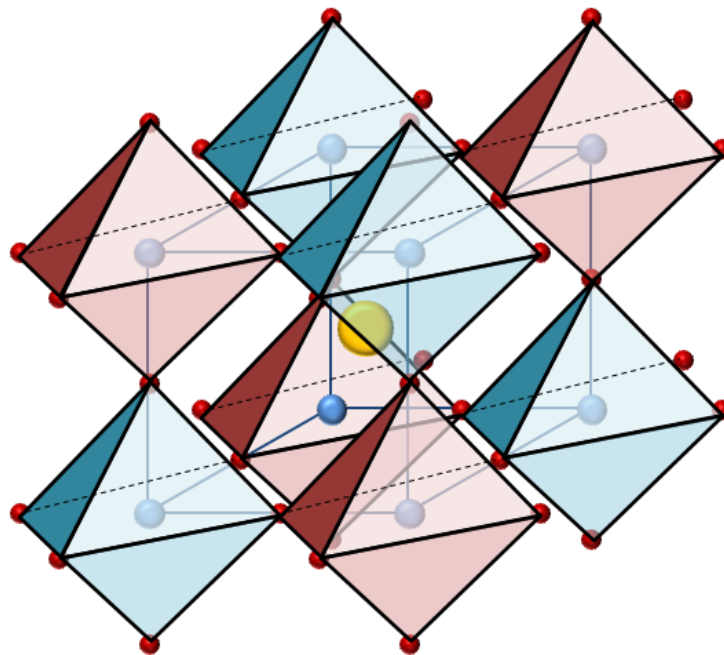


Figura 1.1.2. Estructura de una perovskita doble. Los cationes A están representados por las esferas amarillas, los B y B' por las esferas azules con octaedros azules y marrones, respectivamente. El anión X lo está por las esferas rojas.

1.2. Antecedentes de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$

El compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ha sido ampliamente estudiado desde que en 1998 Kobayashi *et al.* reportaron las propiedades que caracterizan a este material; este compuesto ha atraído la atención de investigadores debido a las propiedades que presenta [6]. Grupos como el de Sarma *et al.* han estudiado la influencia de la concentración Fe/Mo, encontrando que se pierde el comportamiento HM al sustituir Fe por Mo, o viceversa, ya que estas sustituciones inducen defectos antisitio y sustitucionales, los cuales provocan un desequilibrio de cargas que se ve reflejado en las vacancias de oxígeno en el compuesto. Estos defectos, en conjunto, influyen en las propiedades, debido a los estados de oxidación presentes en el Fe y el Mo [12, 13]. En el estudio de ciencia de materiales, los llamados defectos se pueden apreciar como negativos o positivos en función de la aplicación que se esté pensando. Por ejemplo, el grupo de Muñoz ha evidenciado que la presencia de vacancias de oxígeno propicia una mejor funcionalidad en la conducción iónica-electrónica, para aplicaciones en SOFC [12, 14] (fig. 1.2.2 (a)), más aún cuando es mayoritaria la presencia del Fe sobre el Mo. Sin embargo, con eso se pierde el carácter HM y la polarización de espín. También se ha incursionado en la exploración de las propiedades de este compuesto al tenerlo como películas delgadas, para aplicaciones en espintrónica, principalmente [11] (fig. 1.2.2 (b)).

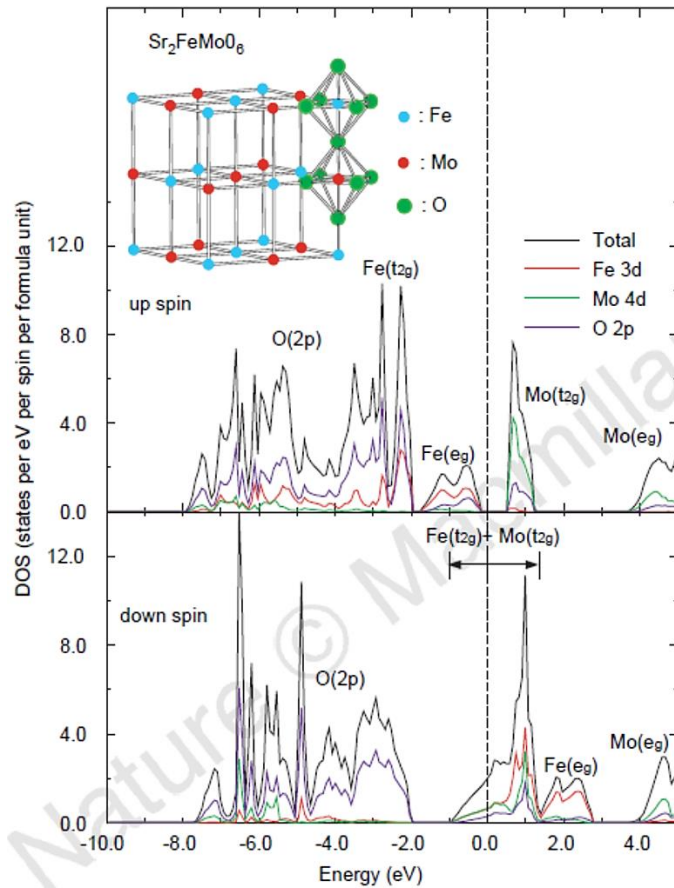


Figura 1.2.1. Gráfica de la DOS reportada por Kobayashi en 1998. En esta imagen se muestra el comportamiento HM particular del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, la imagen fue tomada de la referencia [6].

En el límite en el que en el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ no contiene Mo, es decir para el compuesto $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, la perovskita presenta un comportamiento conductor y transita a uno semiconductor conforme aumentan las vacancias de oxígeno; además se distorsiona la estructura: va de cúbica ($\delta=0$) hasta ortorrómbica, pasando por tetragonal para $0 < \delta \leq 0.5$. En la estructura cúbica del SrFeO_3 sólo existe un sitio cristalográfico para el Fe, en tanto que para la tetragonal $\text{SrFeO}_{2.87}$ hay tres sitios diferentes, por lo que se generan pirámides cuadrangulares; para el compuesto $\text{SrFeO}_{2.75}$ con estructura tetragonal se generan dos sitios diferentes (fig.

1.2.3). El estado de oxidación del Fe se ve modificado debido al contenido de oxígeno: en un inicio es mayoritariamente Fe^{4+} y cambia a ser mayoritariamente Fe^{3+} , con $\delta=0.0$ y $\delta=0.5$, respectivamente; pero tiene una valencia mixta en el intervalo $0 < \delta < 0.5$ [15, 16].

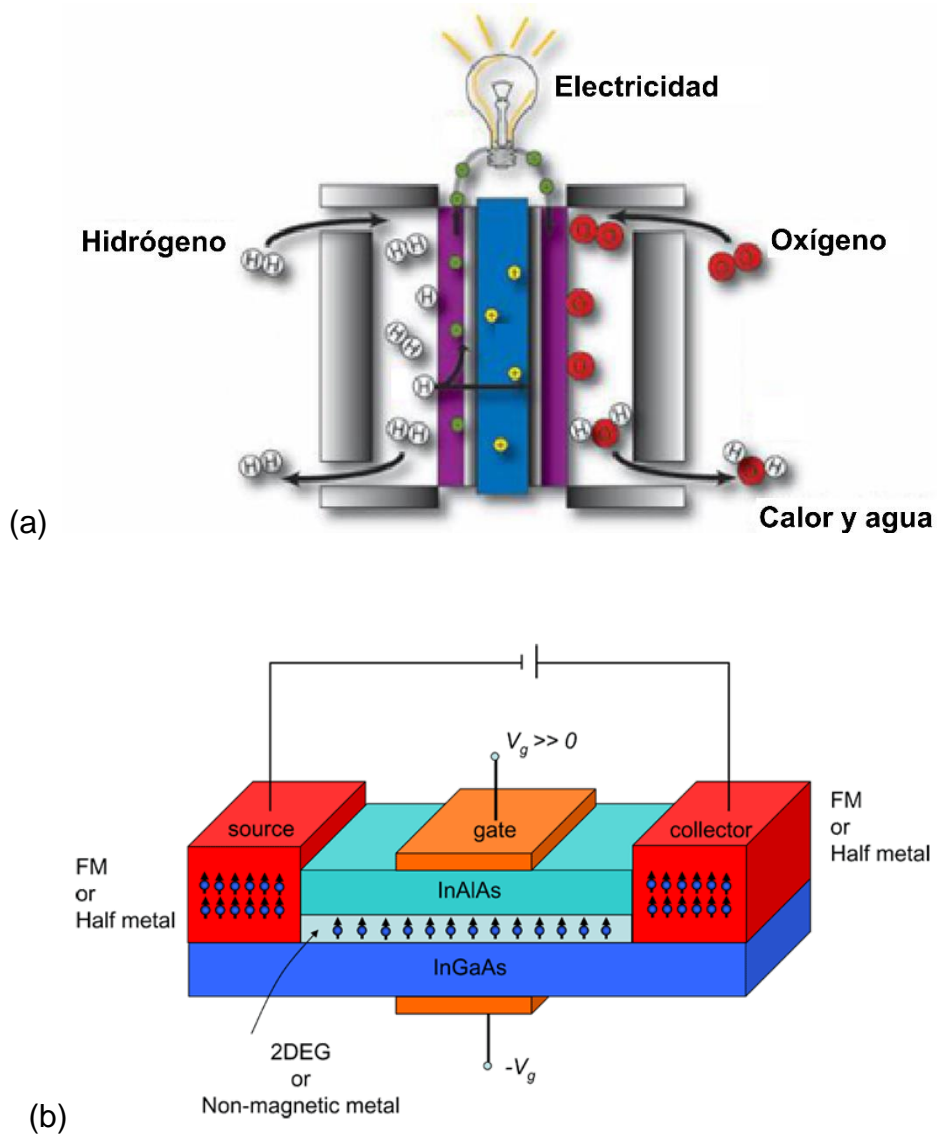


Figura 1.2.2. (a) Esquema de una SOFC, en la que se bosqueja el funcionamiento de transformación de energía química a eléctrica; la imagen fue tomada de [17]. (b) Esquema de un transistor de efecto de campo, el cual puede polarizar la corriente debido al espín de los electrones; la imagen fue tomada de [18].

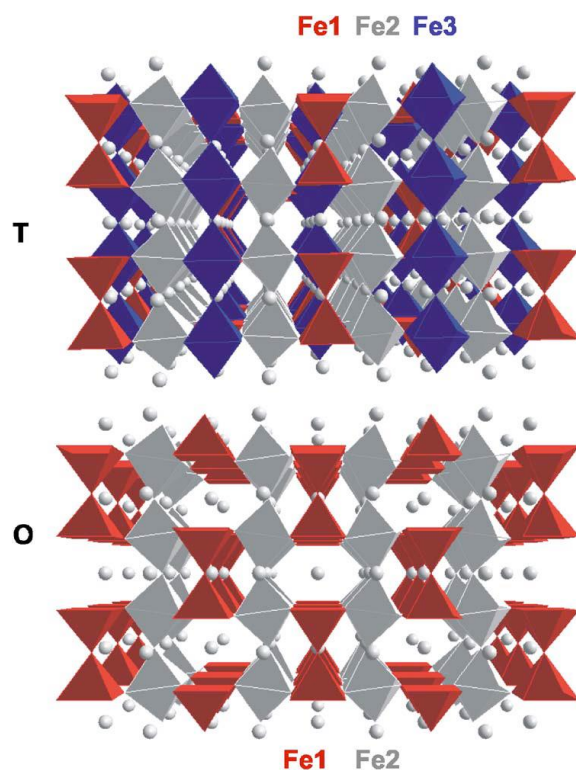


Figura 1.2.3. Estructura cristalina del SrFeO_{2.875} (tetragonal (T)) y SrFeO_{2.75} (ortorrómbica (O)) tomada de [16]. Fe1, Fe2 y Fe3 indican los diferentes sitios cristalinos para el Fe.

Las propiedades electrónicas y magnéticas que presentan las perovskitas dobles Sr₂FeMO₆, con M=W, Mo, Re, Os y Sb, están estrechamente relacionadas con los estados de oxidación que presenta el Fe por la presencia del elemento M y las diferentes hibridaciones entre los orbitales O-Fe y O-M. Cuando se tiene M=W la estructura se reporta como monoclinica u ortorrómbica, el comportamiento es aislante y la perovskita es antiferromagnética (AFM) [13]; para M=Re, la perovskita presenta propiedades similares a las de aquella con Mo, le caracteriza un comportamiento HM, ferromagnético (FM) y una T_c de aproximadamente 400 K, además ambas tienen una estructura tetragonal [19, 20]; para M=Nb la perovskita es semiconductor y presenta propiedades ferroeléctricas [21]; para M=Os la

perovskita es aislante y AFM [22]. Los porcentajes de los estados de oxidación del Fe ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) en los diferentes compuestos son: 90/10, 60/40, 40/60 y 10/90, para $M=\text{W}$, Mo, Re y Sb, respectivamente [23].

Semejante a lo que se realiza con los semiconductores, introduciendo elementos dopantes en proporciones específicas para modificar la brecha energética, en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se han realizado estudios en los cuales se sustituye el Mo por otros elementos y se reportan cambios en las propiedades físicas. El sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ presenta una transición de comportamiento HM a aislante alrededor de $x\sim 0.25$, de acuerdo con lo reportado por Bardelli *et al.* Proponen que eso se debe a la mayor hibridación de los orbitales $2p$ del oxígeno con los $5d$ del tungsteno, respecto a los $2p$ del oxígeno con los $5d$ del molibdeno, conforme aumenta la concentración de W. Sin embargo, para $x < 0.25$ mejora el ordenamiento de los sitios B y B', lo cual incluso aumenta la T_c hasta 450 K [13]. En el grupo de Gao *et al.* estudiaron los compuestos tipo perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Re}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{6-\delta}$, con $0 \leq x \leq 0.5$, ellos reportan un aumento en el desorden de los sitios B y B', conforme aumenta el valor de x. Calculan un 17% de desorden para $x=0.5$, lo que origina una disminución en la magnetización de saturación. No obstante, el valor de la T_c se mantiene inalterado para todas las concentraciones, y curiosamente reportan que los compuestos son semiconductores o aislantes para $x \neq 0$; es decir, el control de la modulación de las propiedades es pobre con Re [20]. Zhang *et al.* realizaron un estudio de primeros principios para la perovskita $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$; en ese trabajo estudiaron diferentes defectos antisitio, así como vacancias de Sr, Fe y Re en una superestructura con cuatro fórmulas unidad: reportan que el comportamiento HM se

conserva, excepto cuando se presenta una vacancia de Re o un antisitio de Fe-Re. Otro resultado importante fue que los momentos magnéticos son menores cuando hay defectos antisitios que cuando hay las vacancias [24].

Por otro lado, el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ se ha empleado como ánodo y cátodo en la misma SOFC, debido a que ha mostrado buena estabilidad química y estructural, resistencia al depósito de carbono y tolerancia al azufre (los cuales se encuentran en los combustibles de uso comercial como gas natural y metano); además, tiene un buen desempeño electrocatalítico. El grupo de Muñoz se enfocó en el estudio de la superficie de este compuesto, pero con diferentes concentraciones de Mo conservando la misma composición, y confirmaron los resultados sobre las formaciones de vacancias de oxígeno (O^*) con la tendencia $\text{Fe}-\text{O}^*-\text{Fe} > \text{Fe}-\text{O}^*-\text{Mo} > \text{Mo}-\text{O}^*-\text{Mo}$, lo cual concuerda con el hecho de que los enlaces Fe-O son más débiles que los Mo-O [12, 25]. También estudiaron el efecto de la oxidación del H_2 en la superficie, a través de un estudio microcinético y de primeros principios. Resulta interesante que, contrario a los resultados de sus investigaciones anteriores, la superficie con alto contenido de Mo, ahora expuesta al gas, es la que propicia las vacancias de O; de manera que es más activa para la electro-oxidación del H_2 , con lo cual se exhibe la alta actividad catalítica. No obstante, también encuentran que, en condiciones de operación de la SOFC, es más probable que la superficie expuesta sea aquella con mayor contenido de Fe; de modo que otra opción es agregar partículas más activas en la superficie, como el Ni, para mejorar las propiedades de conducción [26]. Siguiendo la misma línea, en el grupo de Walker estudiaron los mecanismos de contaminación por azufre, en

el mismo compuesto y con las mismas concentraciones de Mo en la superficie; encontraron que la superficie con alto contenido de Mo, también expuesta al gas, es la más resistente a la contaminación por azufre, en tanto que aquella con mayor contenido de Fe resulta ser más susceptible [27].

Existen bastantes trabajos en los que se han estudiado los efectos de la modificación de la relación Fe/Mo en el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$; sin embargo, solamente existen dos trabajos reportados para el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-\delta}$, en los cuales se reporta una transición de HM a semiconductor para $x=0$ y 1, respectivamente [28, 29]. También se reporta una modificación de las propiedades magnéticas, al pasar de FM a AFM, conforme se incrementa la cantidad de Nb en la muestra. En esos estudios además reportan un incremento en la pendiente negativa en medidas de Resistencia vs. Temperatura (R vs T), conforme hay más Nb en el compuesto; de modo que se infiere un aumento de la magnitud de la brecha energética prohibida, debido al electrón itinerante que deja de estar presente por la ausencia del Mo. Es así como se puede pensar en una modulación de las propiedades electrónicas y magnéticas del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, ya que se ha reportado que se mantiene la estructura, con una ligera perturbación al pasar de tetragonal a ortorrómbica ($x \sim 0.4$), en donde los parámetros de red prácticamente permanecen inalterados, ya que el parámetro $a=b$ pasa de $5.568(3)$ Å a $5.55(4)$ Å para $x=0.0$ y 0.5 , respectivamente; b cambia a $5.62(4)$ Å para $x=0.5$; y c se convierte de $7.878(7)$ Å a $8.87(2)$ Å para $x=0.0$ y 0.5 , respectivamente. Sin embargo, los parámetros de red para $x=1.0$ son; $a=5.617(4)$ Å, $b=5.614(2)$ Å y $c=7.952(4)$ Å. Es decir, el cambio en los parámetros a y b es mínimo.

En conclusión, la relación de los elementos de transición presentes en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ es importante para las propiedades electrónicas y magnéticas, por todos los fenómenos que inducen. Es por esta razón que en este trabajo se estudian diferentes composiciones, para elucidar cómo repercute la relación Mo/Nb en la estructura cristalina y en las propiedades físicas a través de un estudio experimental-teórico, que no se encontró evidencia de haber sido realizado anteriormente.

1.3. Métodos de síntesis de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$

En cuanto a la síntesis de muestras policristalinas de las perovskitas, existen diferentes vías, entre las que destacan: la reacción en estado sólido, con flujo de hidrógeno o sin él; la química suave y el método de sales fundidas, el cual resulta una reciente alternativa en este tipo de compuestos. Otras técnicas, como la molienda mecánica, se pueden emplear previo a la síntesis, en los pasos intermedios o finales. Tratamientos como recocidos son empleados posteriormente a la síntesis, ya sea para eliminar impurezas o para aumentar el tamaño de grano si así se desea. Es importante resaltar que, en el estudio de las perovskitas, el control en la síntesis repercute directamente en el ordenamiento de los cationes B y B', y por lo tanto, las propiedades serán modificadas.

La síntesis por reacción en estado sólido, con flujo de H_2 , se puede realizar a partir de los reactivos SrCO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 y MoO_3 , o bien a partir de precursores como el SrFeO_3 y SrMoO_4 . Para la síntesis partiendo de los reactivos; se mezclan

de forma estequiométrica para después ser calcinados a temperaturas mayores a 1000°C, por tiempos mayores a 12 horas, con flujo de H₂ (5 ó 7%)/Ar [30-34]. Por otro lado, cuando se inicia la síntesis a partir de los precursores para el Sr₂FeMoO₆, se obtienen SrFeO_{3-δ} y SrMoO₄ independientemente comenzando con los reactivos de forma estequiométrica, siendo calcinados a 900°C por tres horas, después los precursores se mezclan de manera estequiométrica para obtener el compuesto deseado, y se calcinan nuevamente empleando rampas de 15°C/min hasta 650°C, de 5°C/min hasta llegar a 1100° y se mantiene esta temperatura por 30 minutos. Finalmente, se enfría a una velocidad de 50°C/min hasta la temperatura ambiente [22, 24, 35]. Además, se pueden usar otros reactivos como Fe(C₂O₂)₂H₂O; en este caso la calcinación se lleva a cabo a 1000°C, y después los precursores se calcinan por más de cuatro horas a temperaturas superiores a los 900°C [36]. El procedimiento sin flujo de H₂ es bastante similar al descrito para el caso en el que sí se utiliza; se mezclan los reactivos de forma estequiométrica y se calcinan a 900°C durante 15 horas, en atmósfera de Ar o aire. Posteriormente se introduce el producto en una ampolla de cuarzo al vacío, junto con granos de Fe o de Mo, para eliminar el exceso de O; entonces se sinteriza a 1150°C por al menos 50 horas. Se puede partir de los precursores de manera similar que, con el flujo de hidrógeno, y de igual manera será necesario sinterizar en una ampolla de cuarzo al vacío con granos de Fe, a 1150°C para eliminar el exceso de O [37, 38].

Por la vía de la química suave se hace uso del método sol-gel. Aquí, básicamente se vierten los reactivos en una disolución acuosa de ácido nítrico y se regula el pH. Posteriormente se calienta la disolución a 200°C, o se deja secar

durante tiempos mayores a 30 horas a temperatura ambiente, para formar el gel. Finalmente se calcina a temperaturas mayores de 800°C, por más de tres horas; si se requiere flujo de H₂ también se requerirán al menos otras tres horas de calcinación, a más de 1000°C; o bien se hace uso de ampollas de cuarzo con granos de Fe para eliminar el exceso de oxígeno proveniente de los reactivos [39-42].

Con el método de sales fundidas se sintetizan más rápida y económicamente estos compuestos, en comparación con el método de reacción en estado sólido. Se utilizan sales que se funden a una temperatura menor a la de reacción, lo cual permite aumentar la difusión entre los reactivos. En esas circunstancias se logran viscosidades cinemáticas entre 10⁻⁵ y 10⁻⁸ cm²/s, al emplear sales que se funden en el proceso de síntesis, que claramente contrastan con los 10⁻¹⁸ cm²/s asociados con la reacción en estado sólido [43]; no obstante, el punto medular es encontrar las sales apropiadas que no interactúen con los reactivos que se están empleando, además de encontrar las proporciones óptimas de sales-activos. Perovskitas similares como SrFeO_{3-δ} ya se han obtenido por este método [14, 44]; así como se ha reportado el compuesto Sr₂FeReO₆ [45]. Los compuestos que aquí se estudian, también se han reportado por ese método, pero se identificaron trazas de SrMoO₄, salvo para el compuesto Sr₂FeNbO₆ [46].

Finalmente, se puede mencionar que existe un reporte en que se menciona haber empleado solamente molienda mecánica para obtener el compuesto Sr₂FeMoO_{6-δ}: SrO, SrFeO_{3-δ} y SrMoO₄ son mezclados en relaciones estequiométricas y después se introducen al molino de bolas por 35 horas a 900

r.p.m.; o bien, por 25 horas y después se sinteriza el producto a 900°C por tres horas [47].

Para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ las técnicas de síntesis son prácticamente las mismas, siendo la gran diferencia que no es necesaria una atmósfera de H_2 , debido a que este compuesto es estable en atmósfera oxidante; por esta razón el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ es considerado para ser empleado principalmente como cátodo en las SOFCs; no obstante, también se ha reportado ser estable en atmósfera reductora [48].

1.4. Objetivos

Objetivo General

Realizar un estudio sistemático de la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de los compuestos tipo perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ (con $x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y 1.0) desde una perspectiva experimental y teórica.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ (con $x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y 1.0) a través del método de reacción en estado sólido en atmósfera de H_2 .
- Caracterizar y estudiar la estructura cristalina a través del análisis de Rietveld y de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
- Caracterizar y estudiar la estructura cristalina a través del análisis del Método de Rietveld y de Microscopia electrónica de transmisión.
- Realizar los cálculos teóricos de optimización geométrica de las estructuras cristalinas, cálculo de las densidades de estados electrónicos y análisis de población para cada compuesto.
- Estudiar y correlacionar los resultados experimentales con los teóricos.

1.5. Hipótesis

En función de lo presentado en el capítulo 1, en este trabajo de investigación se espera obtener los siguientes resultados:

- ❖ Se espera estabilizar estructuralmente los compuestos tipo perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ bajo una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/m$.
- ❖ Se espera que la sustitución de iones de Nb por iones de Mo promueva una transición electrónica de HM a semiconductora, la cual será monitoreada cualitativamente a través de la disminución de la banda de valencia a cero eV medida por XPS y justificada por cálculos teóricos en el marco de DFT.
- ❖ La mencionada transición electrónica se espera que este en función de la posible valencia mixta presentada por los iones de Fe y Mo, en este caso $\text{Fe}^{2+/3+}$ y $\text{Mo}^{5+/6+}$, las cuales serán ser monitoreadas a través XPS y de la espectroscopía Mössbauer.
- ❖ A través de cálculos computacionales se debería poder reproducir la transición de HM a aislante y la transición de FM a AFM en función del contenido de Mo/Nb.

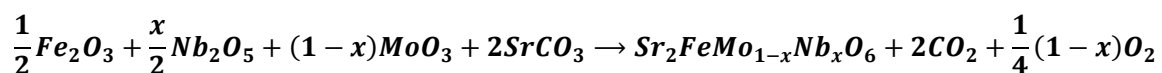
Capítulo 2. Síntesis y fundamentos de las técnicas de caracterización

En este capítulo se presenta el proceso de síntesis empleado y los fundamentos físicos que sustentan las técnicas de caracterización a las que se recurrieron para estudiar los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, así como los fundamentos físicos que respaldan los softwares para realizar la interpretación de las medidas realizadas.

2.1. Síntesis de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ por estado sólido

El método de síntesis por reacción en estado sólido con atmósfera reductora es el más empleado para la obtención del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [12, 13, 23, 28, 29, 49, 50]. Este método se basa en la calcinación de la mezcla de los reactivos, en las proporciones adecuadas para obtener la estequiometría deseada, a temperaturas elevadas y con una atmósfera controlada. Para este trabajo se emplearon óxidos de alta pureza para tener el mayor control posible: óxido de hierro (Fe_2O_3 , Sigma Aldrich 99.98%), carbonato de estroncio (SrCO_3 , Aldrich 99.9+%), trióxido de molibdeno (MoO_3 , Aldrich 99.99%) y óxido de niobio (Nb_2O_5 , Aldrich 99.99%).

Los reactivos se secaron en la mufla a 150 °C por 4 horas, posterior a esto, las cantidades estequiométricas de los reactivos fueron pesadas, mezcladas y molidas por 30 minutos en un mortero de ágata de acuerdo con la siguiente reacción:



Los polvos mezclados para x=0.0 y 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 1.0 se colocaron en crisoles de alúmina, para luego introducirse en el tubo de cuarzo dentro de la mufla, después se elevó la temperatura a 1100°C con una rampa de 550°C/h y se dejó calcinar por 3 horas más a esa misma temperatura en una mufla Thermolyne 21100 (fig. 2.1.1). Transcurrido este tiempo, se apagó la mufla y se dejó enfriar. Estando a temperatura ambiente, se sacaron los polvos y se volvieron a moler y mezclar por 15 minutos, para calcinarlos nuevamente con el mismo tratamiento. Las calcinaciones se realizaron siempre en atmósfera reductora de Ar/H₂ 5%.



Figura 2.1.1. Mufla Thermolyne 21100 empleada en la síntesis por estado sólido de los compuestos Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆ con flujo de Ar/H₂.

2.2. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

la técnica de difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más empleadas para el estudio de materiales cristalinos. La forma más sencilla de comprender esta técnica es a través de la Ley de Bragg, la cual permite conocer la estructura cristalina de un material que difracta un haz de rayos X de manera constructiva: dos haces emitidos de forma simultánea (k y k') interferirán constructivamente (fig. 2.2.1) cuando la distancia F-G-H, recorrida por k' , sea un múltiplo entero de la longitud de onda (λ). De la geometría, es posible apreciar que la distancia F-G-H es igual a $2d\sin\theta$. Entonces se tiene que: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; donde n es un número entero, d_{hkl} es la distancia interplanar de la familia de planos con índices $h k l$ y θ es el ángulo de difracción respecto a los planos cristalográficos.

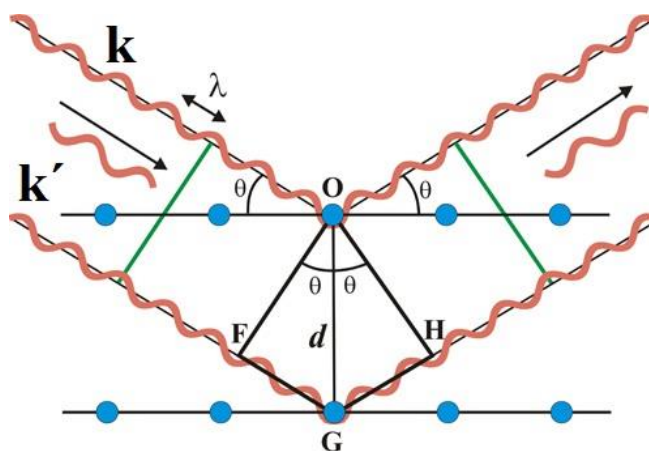


Figura 2.2.1. Esquema del principio físico de DRX, la descripción está en el texto. Imagen tomada de [51].

Cada estructura cristalina tendrá un patrón de difracción asociado, que depende de los elementos presentes, el factor de estructura geométrico y las posiciones ocupadas por los elementos en el material [52, 53]. Para obtener esta información cristalográfica del material se recurre a un tratamiento matemático aplicado a las medidas experimentales, llamado refinamiento Rietveld. Este método consiste en ajustar dos patrones de difracción, mediante un ajuste por mínimos cuadrados: uno medido experimentalmente y otro propuesto teóricamente. A través del refinamiento Rietveld es posible determinar los parámetros de red del compuesto, las posiciones atómicas de los elementos, los ángulos y las longitudes de enlace, los tamaños de grano, la orientación cristalográfica y los porcentajes de las fases presentes [54]. Para hacer este tipo de análisis de las medidas de DRX es necesario tener un difractograma amplio con número de cuentas alto (10-120° en 2θ para una radiación de Cu k_{α} , o equivalente), obtenido con cuentas mayores a 3000 para que la estadística sea significativa. En el proceso de refinamiento Rietveld se minimiza la función llamada “residuo” (S_y) a través del método de mínimos cuadrados; $S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2$, en donde $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ son las intensidades de difracción en el punto i , experimentales y calculadas, respectivamente, en tanto que W_i es el factor de peso asignado a cada punto. El parámetro que refleja que tan bueno es el refinamiento realizado es llamado “bondad de ajuste” o χ^2 ; éste se determina dividiendo los residuos del patrón pesado (R_{wp}) y del valor esperado (R_{exp}): $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$. R_{wp} está directamente relacionado con el ajuste en el refinamiento, en tanto que R_{exp} refleja la calidad de los datos

obtenidos en la toma de datos de DRX, el polvo analizado y las condiciones del difractómetro; estos factores se calculan de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{S_y}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right\}^2 \quad ; \quad R_{exp} = \left\{ \frac{(N-P)}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right\}$$

en donde N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar [54, 55].

Las mediciones de DRX se realizaron con un equipo Bruker D8 Advance (fig. 2.2.2) que se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales. Este equipo utiliza la radiación $K\alpha_1$ del Cu y tiene un filtro de níquel; los difractogramas fueron tomados en el intervalo de $10-120^\circ$ (para 2θ), con pasos de 0.02° y tiempo



Figura 2.2.2. Equipo de DRX Bruker D8 Advance, el cual cuenta con un ánodo de Cu.

de 5 segundos en cada paso, a temperatura ambiente. Las fases cristalográficas fueron identificadas comparando con la información reportada en la base ICDD, mientras que las estructuras cristalinas fueron refinadas con el programa MAUD V2.1 [56].

2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) se emplea para el estudio de la estructura cristalina y morfología de los materiales con resolución de Angstroms (\AA) para los equipos más avanzados. Esta técnica es un buen soporte para la determinación de la estructura cristalina obtenida por DRX, ya que TEM puede detectar elementos con números atómicos mayores a 4 [57], en tanto que DRX sólo puede inferir elementos ligeros al apoyarse en otras técnicas.

En TEM se hace incidir un haz de electrones a una muestra que debe de tener un espesor menor a 100 nm y que entre más delgado sea el espesor, mejor será la calidad de las medidas. En la interacción de los electrones incidentes se llevan a cabo diferentes fenómenos secundarios como: emisión de electrones Auger de la muestra, rayos X característicos, electrones dispersados elástica e inelásticamente, entre otros además de los electrones que traspasan la muestra como se muestra en la figura 2.3.1. Si se tienen los aditamentos correctos, se

pueden realizar medidas de difracción de electrones, espectrometría por dispersión de energía de rayos X (XEDS por sus siglas en inglés, *X-ray Energy-Dispersive Spectrometry*) y Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS por sus siglas en inglés, *Electron Energy-Loss Spectrometry*), además de TEM y TEM de alta resolución (HRTEM, *High Resolution TEM*) [58].

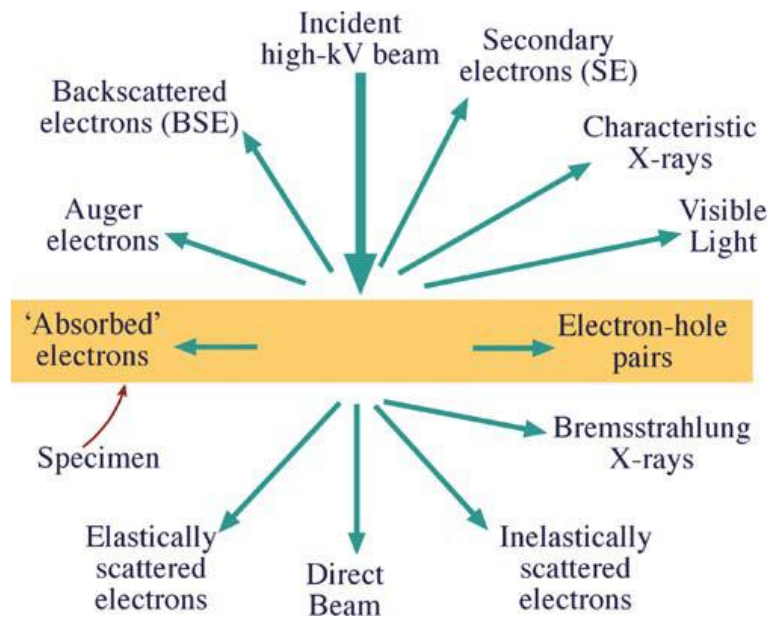


Figura 2.3.1. Esquema de los diferentes fenómenos físicos llevados a cabo al hacer incidir electrones en una material, imagen tomada de [58].

El principio físico en el que se basa TEM es a través de la dualidad onda – partícula que presentan las partículas. De acuerdo con la relación de De Broglie, una partícula tiene asociada una longitud de onda (λ) en función de la cantidad de momento (p) por medio de la relación $\lambda=h/p$, donde h es la constante de Planck. Por lo que los electrones incidentes se aceleran debido a una diferencia de potencial aplicado, de tal modo que al atravesar la muestra tendrá una energía cinética (eV)

asociada, la cual repercutirá en la longitud de onda del electrón de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}}$$

donde m_0 es la masa del electrón. Si el voltaje aplicado es mayor a 100 kV, se alcanzan velocidades de 1.64×10^8 m/s, que es ligeramente mayor a la mitad de la velocidad de la luz, por lo que no es posible despreciar efectos relativistas y entonces la ecuación previa debe reescribirse como:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_0eV(1 + \frac{eV}{2m_0c^2})]^{1/2}}$$

donde c es la velocidad de la luz. Es decir, se puede manipular el voltaje inducido para que los electrones adquieran una λ tal que interactúen con el core de los elementos presentes en el compuesto **[59]**

Las medidas de TEM se realizaron en el equipo de TEM JEM2010 FEG (fig. 2.3.2) que se encuentra en el Instituto de Física. Este equipo cuenta con un filamento de tungsteno con zirconio, además, debido al voltaje de hasta 200 kV, tiene la capacidad de escaneo HRTEM adicional de la convencional. Se realizaron diferentes medidas en diferentes granos para el estudio correcto de la estructura cristalina, y los resultados se analizaron en el software DigitalMicrograph (TM) 3.7.0 de Gatan.



Figura 2.3.2. Equipo TEM JEM2010 FEG que se encuentra en el Instituto de Física.

2.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Una superficie se define como la capa atómica externa de un sólido, que separa al material de una fase adyacente líquida, gaseosa, o sólida. El estudio de las superficies es sumamente importante para determinar diversas propiedades (corrosión, adhesión, capacidad catalítica, entre otras), debido a que es a través de éstas que se llevan a cabo las interacciones con el medio externo; por esta razón es que se han desarrollado técnicas para el estudio de las mismas. Entre las diferentes técnicas experimentales se encuentra la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés: *X-ray photoelectron spectroscopy*). XPS se emplea para determinar la composición y el

estado químico de los elementos presentes en la superficie [60, 61], aunque también es posible obtener información del bulto al erosionar la superficie y hacer medidas en capas internas.

La técnica XPS se fundamenta con el efecto foto-eléctrico, como se describe a continuación (fig. 2.4.1): un fotón con energía $h\nu$ incide en una superficie e interactúa con los electrones, cediéndoles energía; si estos electrones obtienen la suficiente energía como para vencer la función de trabajo ϕ y escapar, entonces se liberarán del material con una energía cinética dada (E_k) que es la que detecta el equipo en las medidas de XPS. Matemáticamente puede expresarse al efecto foto-eléctrico como:

$$h\nu = \phi + E_k \quad (2.3.1)$$

En donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del haz incidente.

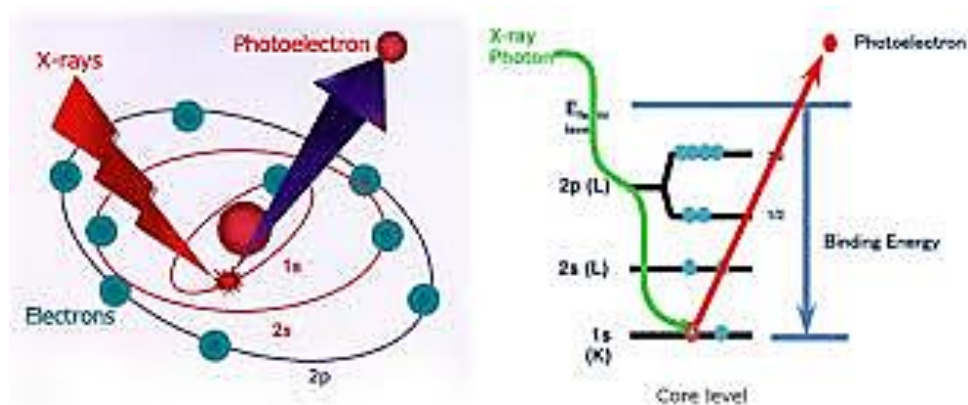


Figura 2.4.1. Principio de funcionamiento de XPS. Imagen tomada de [62].

De acuerdo con la mecánica cuántica, cada electrón emitido desde un orbital, en cada elemento, tiene una energía característica; además, en función del material

estudiado se podría tener una energía ligeramente diferente. También debe tenerse en cuenta que se presentan otros fenómenos durante la interacción de los fotones con la materia: la expulsión de un electrón debido a la energía que le cede otro al descender a un orbital inferior (electrones Auger), la excitación de electrones de la banda de valencia (excitación *shake up*) o la remoción de los electrones de la banda de valencia (*shake down*), entre otros. Toda la información asociada a esos fenómenos es parte del espectro que complican el análisis del mismo. En XPS se estudian dos tipos de espectros: el general (*survey scan*) y el de alta resolución (*detail scan*). El primero se emplea para la identificación de los elementos, en tanto que el segundo para determinar el estado de oxidación y/o entorno químico. Cabe mencionar que la técnica requiere de ultra-alto vacío (10^{-9} a 10^{-12} Torr), para garantizar que lo que se está analizando realmente sea la superficie y no el medio circundante dentro de la cámara de análisis [60, 61].

El tratamiento de los datos para la deconvolución de los espectros de XPS se hace por el método de mínimos cuadrados. El equipo empleado para las mediciones de XPS fue el Versa Probe II ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales (fig. 2.4.2). Cuenta con una fuente monocromada de rayos X de Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) con 100 μm de diámetro del haz. Las superficies de las muestras fueron erosionadas 1 minuto con Ar $^+$ a 3 kV y 0.25 μA . Las medidas se realizaron a 45° respecto a la superficie y con analizador constante de energía (CAE por sus siglas en inglés, *Constant Analyzer Energy*) de 10 eV para los espectros de alta resolución. El análisis de los espectros y las deconvoluciones se realizaron con el programa SDP V4.1.

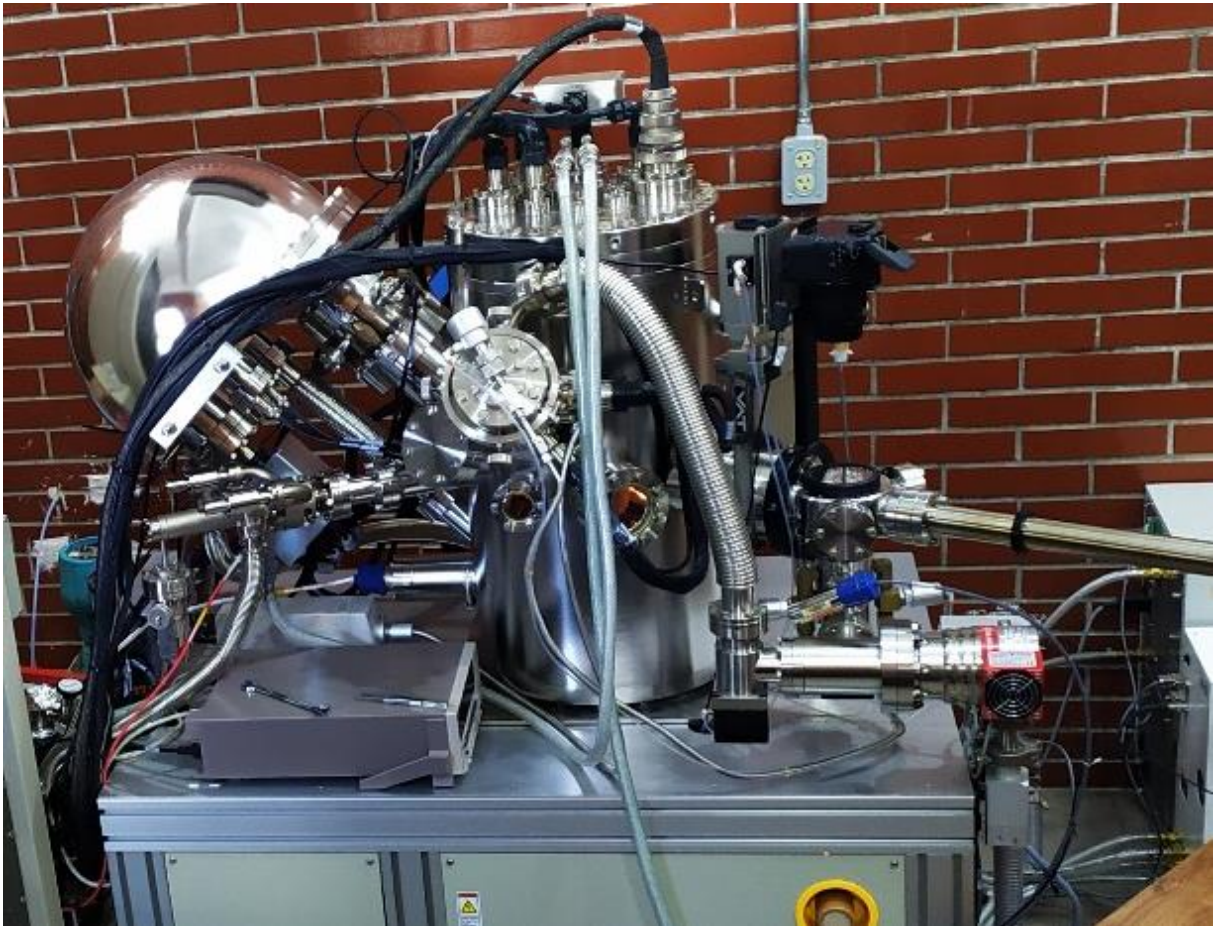


Figura 2.4.2. Equipo Versa Probe II en el que se realizaron las medidas de XPS.

2.5. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se fundamenta en el fenómeno físico de absorción-emisión nuclear resonante. A este fenómeno se le conoce como efecto

Mössbauer y fue nombrado así en honor al científico R. L. Mössbauer, quien lo descubrió en 1957 y como consecuencia obtuvo el Premio Nobel en 1961.

El efecto de resonancia nuclear se observó inicialmente en rayos X emitidos por gases; cuando los científicos experimentales intentaron ver el mismo efecto, pero con rayos γ , resultó que no lo podían detectar. Un núcleo que se encuentra en un estado excitado de energía (E_e) emite un fotón de energía γ al pasar a su estado base (E_b); si este fotón de energía $E_0 = E_e - E_b$ interacciona con otro átomo de la misma especie, entonces el átomo en cuestión pasará a un estado excitado y después de un tiempo conocido como *tiempo de vida media* (τ), volverá a su estado base y emitirá el fotón γ (fig. 2.5.1 (a)). Sin embargo, en esta transición descrita puede existir un retroceso (R, también conocido como recule) de los átomos, cuando se emite y absorbe el fotón (fig. 2.5.1 (b)); de modo que la conservación del momento originará que las líneas espectrales no se traslapen, o lo hagan de una manera insignificante, con lo que la energía del fotón emitido será de $E_0 - R$. De igual manera sucede cuando se absorbe el fotón, por lo cual la resonancia nuclear no será observada. Justamente esto fue lo que razonó Mössbauer después de observar la resonancia nuclear en un sólido, y esta observación sentó las bases para hacer experimentos de absorción – emisión nuclear resonante en elementos de la misma especie. Es así que Mössbauer propuso embeber los átomos de interés en una red para eliminar la existencia de retroceso **[63, 64]**.

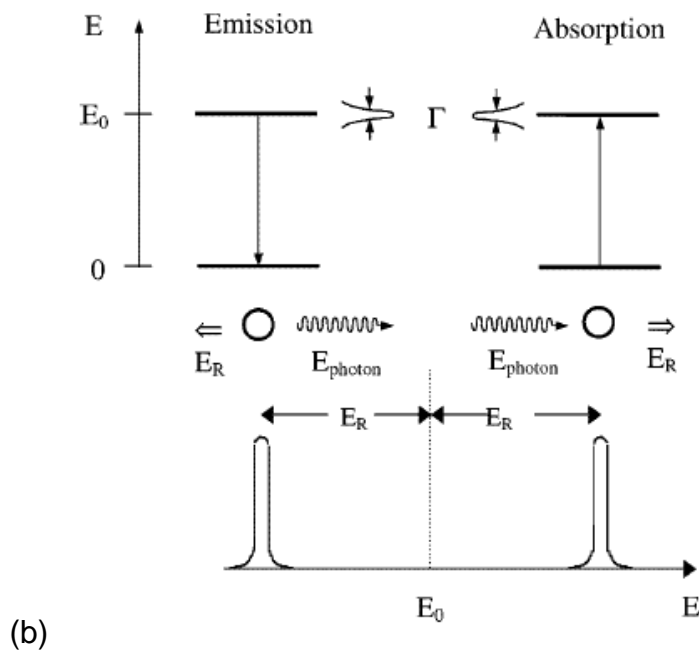
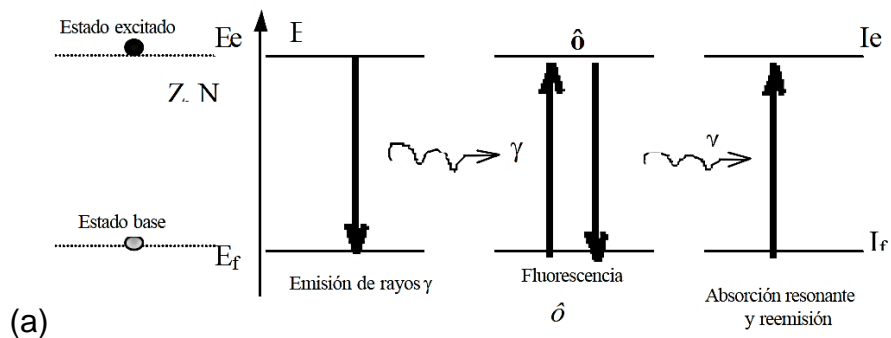


Figura 2.5.1. (a) Esquema de absorción y emisión de rayos γ por un núcleo de un átomo. (b) Efecto de retroceso por la emisión y absorción de rayos γ . Tomadas de [65, 66].

El corrimiento isomérico (CI), la interacción cuadrupolar eléctrica (ICE) y la interacción dipolar magnética (IDM) son fenómenos intrínsecos a la coexistencia entre la densidad electrónica y los núcleos; en conjunto, son llamadas interacciones hiperfinas. El CI, también conocido como desplazamiento isomérico, tiene que ver con la interacción electrostática que existe entre la distribución de carga nuclear y los electrones que tienen cierta probabilidad de penetrar el núcleo: básicamente

electrones de los orbitales s , debido a la probabilidad no nula de atravesar el núcleo. Cuando la densidad de carga en torno al núcleo no tiene simetría esférica la interacción electrostática será del tipo de un momento cuadrupolar, debido al núcleo y el gradiente de campo eléctrico. A esta interacción es lo que se conoce como ICE y produce un desdoblamiento de los orbitales electrónicos en función de su momento angular. Así, para el Fe se obtienen dos transiciones entre $|\pm 3/2\rangle$ y $|\pm 1/2\rangle$; por lo cual se podrá observar un doblete en el espectro de absorción, con la misma intensidad, para policristales. Finalmente, la IDM se visualiza para elementos que tienen una capa externa incompleta; por lo cual poseen un momento magnético y se genera un campo magnético que interacciona con el momento magnético nuclear. Esto es similar al efecto Zeeman nuclear, de modo que se observa un desdoblamiento de los niveles del núcleo, con energía $E(m) = -g\mu_N H m_z$. En la ecuación anterior g es el factor giromagnético nuclear, μ_N es el magnetón de Bohr y $H m_z$ el campo magnético; y el efecto se ve reflejado en sextetos para las transiciones en el Fe (fig. 2.5.2) [64].

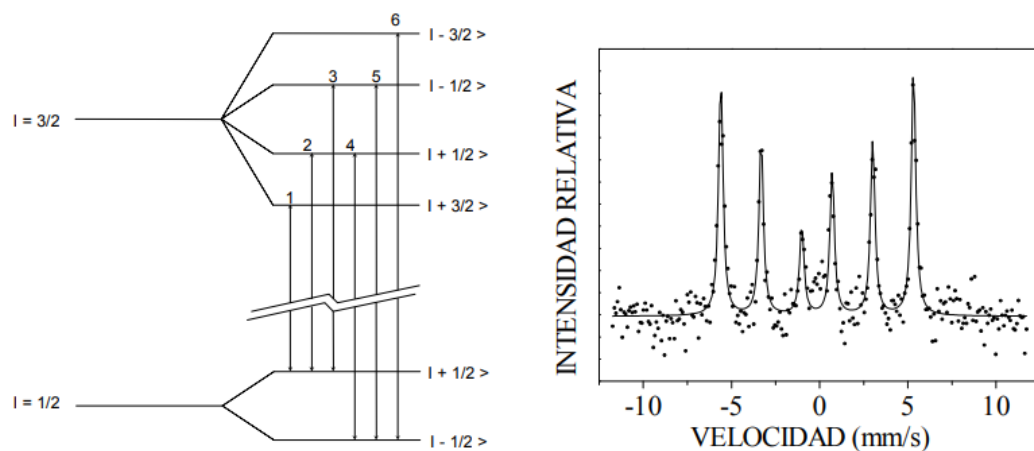


Figura 2.5.2. Transición de niveles energéticos que generan un sexteto en la emisión Mössbauer, imagen tomada de [67].

Las interacciones hiperfinas son características para cada elemento en cada estructura particular; de modo que se puede obtener información del estado de oxidación del elemento y de la estructura en la que se encuentra, al identificarse los diferentes ambientes circundantes del átomo que presenta el efecto Mössbauer, y por ende diferentes posiciones cristalográficas. El equipo empleado para las medidas de espectroscopía Mössbauer se encuentra en la Facultad de Ciencias de la UNAM, y cuenta con una fuente de ^{57}Co embebida en una matriz de Rh (fig. 2.5.3). De forma similar a los refinamientos Rietveld y XPS, el ajuste se realiza por el método de mínimos cuadrados y se realizó con ayuda del software Recoil v 1.05. El CI se reporta con respecto a hierro metálico.



Figura 2.5.3. Espectrómetro de aceleración constante, con una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rodio aislado con barras de plomo, ubicado en la Facultad de Ciencias - UNAM.

Capítulo 3. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), modelado y cálculos computacionales

En este capítulo se presentan los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), así como los modelos empleados para hacer los cálculos computacionales y las condiciones de cálculo.

3.1. DFT

Los problemas físicos que se pueden tratar de manera analítica en la mecánica cuántica no van más allá de átomos monovalentes, ya que el análisis matemático para elementos con más de un electrón en la capa de valencia hace que la matemática sea en extremo complicada. Es así que otras teorías, como la de perturbaciones o la del funcional de la densidad han surgido como alternativas para abordar el problema de muchos cuerpos.

DFT se apoya en la propuesta de Kohn y Sham para trabajar el problema que representa un sistema de muchas partículas. Esta teoría se basa en precedentes de Hartree-Fock, o el determinante de Slater; las cuales no eran teorías completas

para tratar el problema de la manera correcta debido a las aproximaciones propuestas. En la DFT se consideran diversas contribuciones: desde la aproximación de *Born-Oppenheimer* y los teoremas de *Hohenberg-Kohn* hasta llegar a las ecuaciones de *Kohn-Sham* empleando la densidad electrónica como funcional .

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para un sistema de N electrones y M protones, se escribe como:

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.1.1)$$

en donde \mathbf{r} representa las posiciones de los electrones, \mathbf{R} las de los núcleos, y N y M el n-ésimo y m-ésimo electrón y núcleo, respectivamente. En esta ecuación, empleando el sistemas de unidades atómicas, el operador \hat{H} tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1.2)$$

Los dos primeros términos de la ec. 3.1.2 corresponden a la energía cinética de los electrones y los protones respectivamente; el tercer término corresponde a la interacción en parejas de los N electrones y los M núcleos; el cuarto término surge debido a la interacción coulombiana entre electrones y el quinto término corresponde a la interacción entre núcleos. Los índices i y j en las sumas se asocian a los electrones, en tanto que los índices A y B se vinculan a los núcleos. En todo el formulamiento matemático se hace uso de las unidades atómicas para simplificar las expresiones al hacer unitarias diversas cantidades físicas, como \hbar , la masa del electrón, la carga eléctrica, etc. En problemas físicos reales, no es posible resolver

la ecuación 3.1.1 analíticamente, por lo que se recurre a aproximaciones para encontrar la solución que nos brinde información sobre el sistema.

La primera aproximación que se planteó fue la de *Born-Oppenheimer*. se considera que los núcleos de los átomos se encuentran estáticos, debido a la enorme diferencia entre la masa del núcleo y la de los electrones; más aún, puede considerarse que sólo los electrones de valencia son los que se pueden mover en el material. Esta aproximación permite reducir la ecuación a la conocida ecuación electrónica, en la ec. 3.1.2 el segundo término se anulará y el quinto término será una constante (K):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + K \quad (3.1.3)$$

Al potencial coulombiano entre electrones y protones también se le etiqueta como el potencial externo (V_{ext}), el cual no sólo se limita a incluir las interacciones coulombianas; si fuera el caso, en ese término es donde se introducen los campos magnéticos y eléctricos que actúan sobre el sistema [68-70].

Si bien la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica la ecuación para un sistema de muchas partículas, también es cierto que no elimina la complejidad del problema. Es así que se llega a otra aproximación, contenida en lo que se conoce como los teoremas de *Hohenberg-Kohn*. Estos se basan en el principio variacional, el cual establece que el valor esperado del hamiltoniano, aplicado a cualquier función de onda de prueba (ψ_p) para un sistema, será mayor a la energía del estado

base (E_0) y será igual sólo cuando la función de onda sea la correspondiente a la del estado base ψ_0 ; es decir:

$$\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle = E_p \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (3.1.4)$$

Entonces, lo que se debe hacer para encontrar la función de onda que corresponde al estado base es minimizar la funcional $E[\psi]$, buscando entre todas las funciones de onda aceptables; que sean continuas y cuadráticamente integrables. Esto se puede expresar como:

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (3.1.5)$$

en donde $\psi \rightarrow N$ indica la función de onda permitida para N electrones. Sin embargo, la búsqueda entre todas las funciones de onda sigue siendo una solución impráctica: debido a que si no se busca en el grupo en que se encuentra la función de onda que corresponde al estado base, el algoritmo puede tomar mucho tiempo y seguirá siendo impráctico [69].

Sin embargo, la gran aportación de Hohenberg-Kohn fue introducir a la densidad electrónica ($\rho(\vec{r})$) en lugar de las funciones de onda de la siguiente manera: en el primer teorema de Hohenberg-Kohn se establece que sólo un V_{ext} es el que le corresponde a la densidad electrónica del estado base $\rho_0(\vec{r})$. Con esa densidad se puede escribir el hamiltoniano y con él la ecuación de Schrödinger que, al resolverla, permitirá obtener la función de onda y la energía:

$$\rho_0 \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0$$

La energía que se obtiene al calcular el valor esperado de \hat{H} , usando (3.1.3), se puede escribir en función de la densidad electrónica como:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{ne} d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (3.1.6)$$

El primer término del lado derecho de la ec. 3.1.6 corresponde a la energía potencial debido a la atracción núcleo-electrón, el segundo término corresponde a la energía cinética y el tercero está asociado a la interacción electrón-electrón, como funcionales de la densidad. A los términos segundo y tercero se les conoce como el funcional de Hohenberg-Kohn: $F_{HK}[\rho_0]$.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn se sustenta en el principio variacional; establece que el funcional proveerá la energía más baja (la energía del estado base del sistema) si y sólo si la densidad de entrada es la densidad del estado base:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (3.1.7)$$

En otras palabras, para una densidad de prueba $[\tilde{\rho}]$, la energía obtenida del funcional dada en (3.1.7) será una energía mayor que la del estado base y será igual sólo cuando la densidad de entrada $\tilde{\rho}$ sea exactamente ρ_0 [71].

Los teoremas de Hohenberg y Kohn proporcionan la certeza matemática de que la densidad corresponde a un conjunto de electrones y núcleos único, así como la forma de obtener la densidad para minimizar la energía; no obstante, hasta este punto no se tiene conocimiento sobre las formas de los funcionales. En realidad, el problema a resolver realmente no disminuye su complejidad; pero se sientan las

bases para abordar el problema desde la perspectiva en la que la variable a tratar es la densidad. Lo cual facilita en extremo la matemática del problema de muchos cuerpos.

En 1965, un año después de que Hohenberg y Kohn publicaron el artículo en que exponían sus teoremas, Kohn y Sham publicaron un trabajo en el que abordan el problema de muchos cuerpos de la siguiente manera: consideran a los electrones como si éstos no interactuaran entre si, para tratar a la energía cinética de una partícula como $T_K = -\frac{1}{2}\nabla^2$. Aunque la idea de que los electrones se muevan como si no existieran otros es un tanto irreal, ya que la energía cinética de los electrones debe reflejar la transferencia de cantidad de movimiento por colisiones, además de la repulsión electrostática debida a otros electrones [69, 72]. Perdew hace una analogía del movimiento de los electrones en semejanza a un enjambre de abejas: existe una densidad promedio de abejas como función de la posición, las abejas se mueven alrededor del enjambre pero no aleatoriamente, puesto que el movimiento es tal que se evitan unas a otras [72]. De tal manera que estas interacciones están contenidas en la energía de intercambio y correlación (E_{xc}), y entonces, la energía total del sistema se puede escribir en función de densidades electrónicas como:

$$E = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \int d^3r \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + K + E_{xc} \quad (3.1.8)$$

en donde los términos corresponden a la energía cinética electrónica, la interacción entre pares de densidades en las posiciones r y r' , el potencial entre los núcleos y la densidad en la posición \vec{r} , la energía potencial constante debida a los núcleos y

la E_{xc} , respectivamente de izquierda a derecha. Para la última se desconoce la forma, aunque en ésta se introduce todo aquello relacionado con la auto-interacción, la indistinguibilidad de las partículas, el principio de exclusión de Pauli (intercambio) y la repulsión coulombica entre electrones (correlación). Del cálculo variacional se obtiene la relación entre el potencial de intercambio y correlación ($V_{xc}(\vec{r})$) y la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) [69]:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.1.9)$$

Aunque la E_{xc} tiene valores pequeños (del orden de meV), resulta muy importante para la predicción correcta de las propiedades de los materiales, tanto que se han desarrollado varias propuestas para ese funcional de la densidad.

En la *Aproximación de la Densidad Local* (LDA por sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*) propuesta por Kohn y Sham [69] se considera una densidad uniforme en espacios muy próximos (locales); así que, al tratar sistemas físicos reales en los que la densidad no necesariamente tiene que ser uniforme (como moléculas o sólidos), se consideran elementos de volumen infinitesimales, como si cada uno de ellos contuviera una densidad uniforme. Entonces el funcional de la energía de intercambio y correlación se puede expresar como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}[(\vec{r})] \quad (3.1.10)$$

siendo $\varepsilon_{xc}^{unif}[(\vec{r})]$ la energía de intercambio y correlación, por partícula, de un gas de electrones con densidad uniforme. Esta aproximación permite obtener resultados

precisos para sistemas en los que la densidad prácticamente no cambia de un punto a otro.

Ahora bien, la idea es escribir la energía de intercambio y correlación como una integral, sobre todo el espacio, de alguna función (ϵ_{xc}^{approx}) de la densidad local ($\rho(\vec{r})$) en cada punto del espacio, del gradiente de la densidad local o incluso otras variables que permitan hacer cálculos más precisos:

$$E_{xc}^{approx}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{approx}[\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r}), \dots] \quad (3.1.11)$$

Es decir, básicamente se van añadiendo más “ingredientes” para acercar los resultados calculados a las medidas experimentales, pues son éstas las que confirman que una teoría es correcta. Si se incorpora el gradiente de la densidad en los cálculos, se les refiere como la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA por sus siglas en inglés, *Generalized Gradient Approximation*). A la aproximación en que se introduce la densidad de energía cinética orbital se le conoce como meta-GGA.

Estas tres aproximaciones son semilocales y no emplean parámetros empíricos como en los funcionales híbridos y en los de tipo aproximación de fase aleatoria, que son más precisos pero hasta 40 veces más costosos computacionalmente. Además, la introducción de parámetros empíricos deja a un lado la comprensión fundamental del problema [72].

En ocasiones, sistemas con orbitales **d** o **f** que se encuentran en las capas de valencia y que están fuertemente correlacionados no son descritos correctamente con LDA y GGA. Para un mejor estudio es posible implementar la

corrección de Hubbard en DFT (DFT+U), este tratamiento consiste en introducir un potencial “*on site*” a través de un parámetro conocido como U-J, o bien, U efectiva (U_{ef}), el cual expresa la diferencia entre las energías debidas a la repulsión coulombica en promedio y la de intercambio de electrones localizados en el mismo átomo con el mismo momento angular. Esto se expresa como:

$$E_{DFT+U}[\rho(\vec{r})] = E_{DFT}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[n_{mm'}^{l\sigma}] - E_{dc}[n^{l\sigma}] \quad (3.1.11)$$

En donde E_{DFT} se obtiene con lo expuesto anteriormente, $E_{Hub}[n_{mm'}^{l\sigma}]$ es el término que contiene la corrección de Hubbard con los números de ocupación de orbitales localizados identificados por los número cuánticos l, m y del espín σ . Al término de Hubbard que contiene su propia formulación de la interacción entre electrones se le debe restar el término de DFT, lo cual se hace a través del término “double-counting” (dc), E_{dc} [73, 74]. La forma de estos tratamientos está planteada de acuerdo con el funcional empleado.

3.2. Método de superceldas

La manera de estudiar computacionalmente una estructura, en la que se pueden tener diferentes composiciones o distintas cantidades de defectos, es a través del llamado *método de superceldas*. Básicamente, lo que se hace en este método es utilizar una celda unidad arbitraria y reproducirla las veces que sea

necesario en las direcciones espaciales convenientes para generar una celda de mayores dimensiones (llamada supercelda). Con esta nueva celda es posible modelar las composiciones precisas deseadas; o bien los defectos. Esto contrasta con lo que se hace experimentalmente, en donde se modifican las cantidades relativas de los reactivos y se controla el proceso de síntesis. En términos del modelado, si se desea realizar modificaciones pequeñas en la razón de los elementos contenidos (p. ej. los metales de transición), implican recurrir a superceldas muy grandes, que incrementan el costo computacional.

Por lo anterior, para este trabajo, se ha utilizado el método de supercelda para modelar a los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, con las composiciones tales que $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 . Una celda tetragonal convencional de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, o $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ tiene el grupo espacial $I4/m$; esta celda se compone de 2 fórmulas; es decir, tiene una $z=2$, lo cual implica que se tienen 20 átomos en la estructura. Las posiciones Wyckoff de los átomos en la estructura son: Sr, 4d $(1/2, 0, 1/4)$; Fe, 2a $(0, 0, 0)$; Mo/Nb, 2b $(0, 0, 1/2)$; O_1 , 8h $(x, y, 0)$ y O_2 , 4e $(0, 0, z)$ como se presenta en la figura 3.2.1. De modo que la supercelda empleada para las diferentes composiciones fue una celda convencional doble, crecida en la dirección $[001]$. En esta estructura (fig. 3.2.1), los sitios en los que se ubican los átomos de Mo/Nb están representados con esferas de color ocre; al sustituir cero, uno, dos, tres y cuatro átomos de Mo por Nb, se obtienen las concentraciones de $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 , respectivamente.

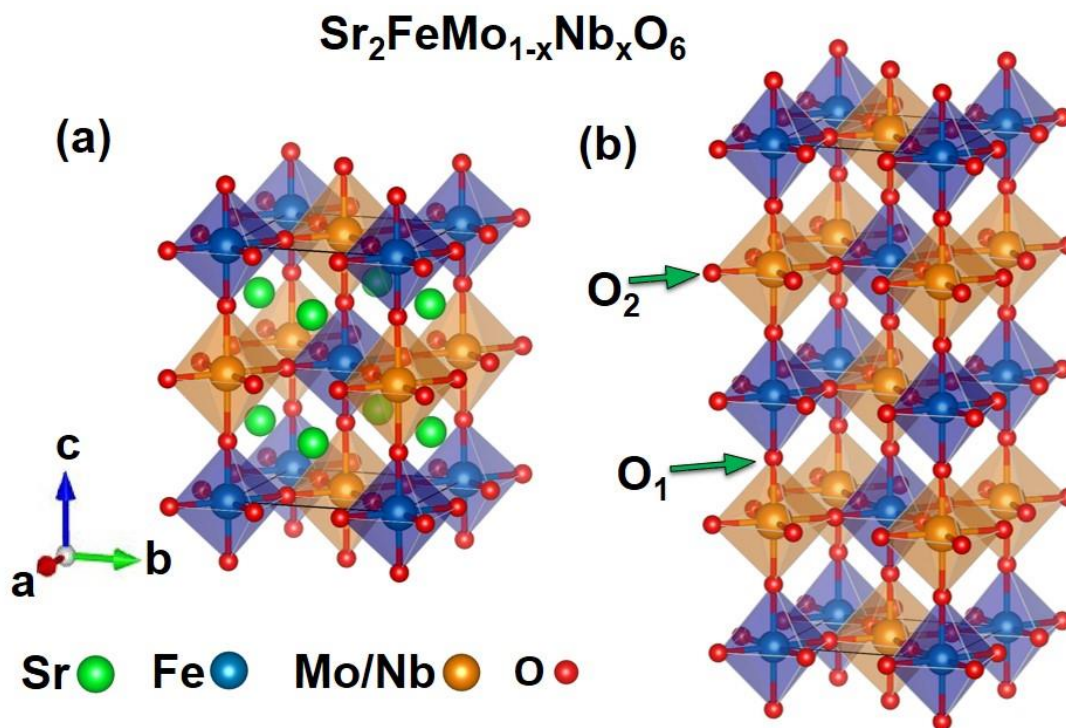


Figura 3.2.1. (a) Estructura tetragonal convencional $I4/m$ de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ó $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$; los sitios del Sr, Fe, Mo/Nb y O están representados por las esferas verdes, azules, ocre y rojas, respectivamente. (b) Superestructura generada para trabajar el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ con $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 . En (b) se han quitado los átomos de estroncio para una mejor visualización.

Al quitar la simetría en la superestructura generada, para estudiar las diferentes composiciones, se generan cuatro sitios diferentes en los que se pueden ubicar los átomos de Mo/Nb. De modo que se pueden hacer cuatro diferentes elecciones (A, B, C y D) para sustituir un átomo de Mo por uno de Nb en $x=0.25$ y de manera opuesta, es decir, sustituir un átomo de Nb por uno de Mo para obtener $x=0.75$; así como seis configuraciones para $x=0.5$ (AB, AC, AD, BC, BD y CD fig. 3.2.2), al elegir dos sitios diferentes simultáneamente.

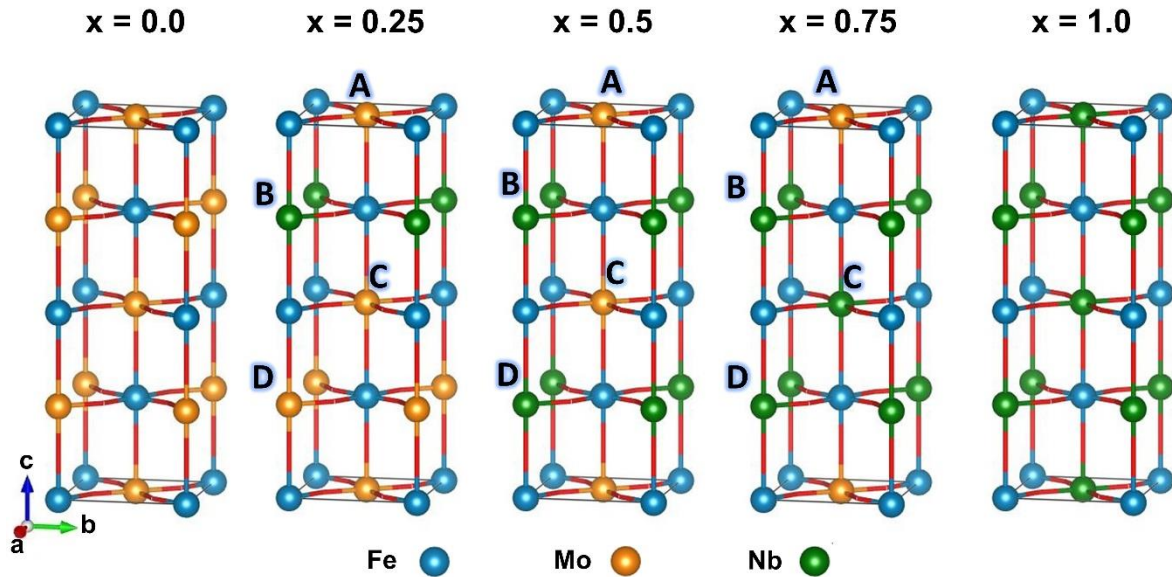


Figura 3.2.2. Diferentes sitios en los que se sustituyeron átomos de Mo por Nb para obtener las concentraciones $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 en $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

3.3. Condiciones de cálculos DFT

Como se mencionó en la sección 3.1, el punto medular a trabajar en el marco de DFT, es resolver las ecuaciones de Kohn-Sham a través de aproximaciones para la funcional de intercambio y correlación en el método de cálculo autoconsistente. En esta sección se justifican los funcionales y parámetros empleados para el los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

Debido a que se trabaja con una solución sólida, que en uno de los extremos de las composiciones presenta un comportamiento HM y FM para $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en tanto que en el otro es un semiconductor AFM $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, es necesario determinar

que parámetros reproducen correctamente estas composiciones, para entonces emplear los mismos en las concentraciones intermedias.

Los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ son controversiales respecto a su estructura cristalina; se les puede asociar con fases cúbicas, tetragonales y ortorrómbicas, que están relacionadas por pequeñas distorsiones de la red, dificultando la asignación de una estructura en particular, como lo han discutido Muñoz *et al.* y Tao *et al.* [12, 75]. En estudios teóricos para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se ha reportado que las estructuras cúbica y tetragonal son consistentes con las propiedades del compuesto; en tanto que, para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, solamente hay estudios experimentales en los cuales se reporta con una estructura cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, No. 221) determinada a través de DRX [76, 21]. En otros trabajos se sugiere que el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ presenta una estructura tetragonal ($I4/m$, No.87) [46, 75, 77], o bien ortorrómbica (Pbnm , No. 62) [78-80]. Incluso existe un par de estudios de difracción de neutrones: Kashima *et al.* ajustan los resultados con una estructura ortorrómbica [81], en tanto que Lufaso *et al.* reportan una estructura tetragonal [82]. Es decir, es necesario hacer un análisis para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ antes de trabajar las diferentes concentraciones del $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, pues incluso en los únicos dos estudios experimentales de dichos compuestos, Park *et al.* [28] reportan un cambio de estructura (tetragonal a ortorrómbica), en tanto que Zhao *et al.* [29] reportan que la estructura se mantiene siempre tetragonal.

Respecto a los estudios teóricos, solamente se encontró uno reportado por Jeong *et al.* [76], respecto al $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ con estructura cúbica. Ellos realizan

cálculos computacionales con el código WIEN97 sobre la estructura cúbica del $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ (fig. 3.3.1): reportan que son los orbitales **d** de los metales de transición y **p** del oxígeno los que constituyen (principalmente) a la banda de valencia (BV), en tanto que la banda de conducción (BC) se compone mayoritariamente por estados **d** del estroncio y minoritariamente del niobio. Estos resultados se reprodujeron cualitativamente con CASTEP: GGA-PBE, y se encontró que la brecha que ellos sugieren para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ se encuentra a energías más altas y no en la energía Fermi (a cero eV). Es decir, Jeon *et al.* reportan un comportamiento semiconductor; sin embargo, con los resultados obtenidos en este trabajo se confirma que sus resultados corresponden a un comportamiento metal. Además, como se verá en la sección de resultados, con base en los estudios de microscopía fue posible descartar la estructura cúbica, más no la tetragonal ni la ortorrómbica.

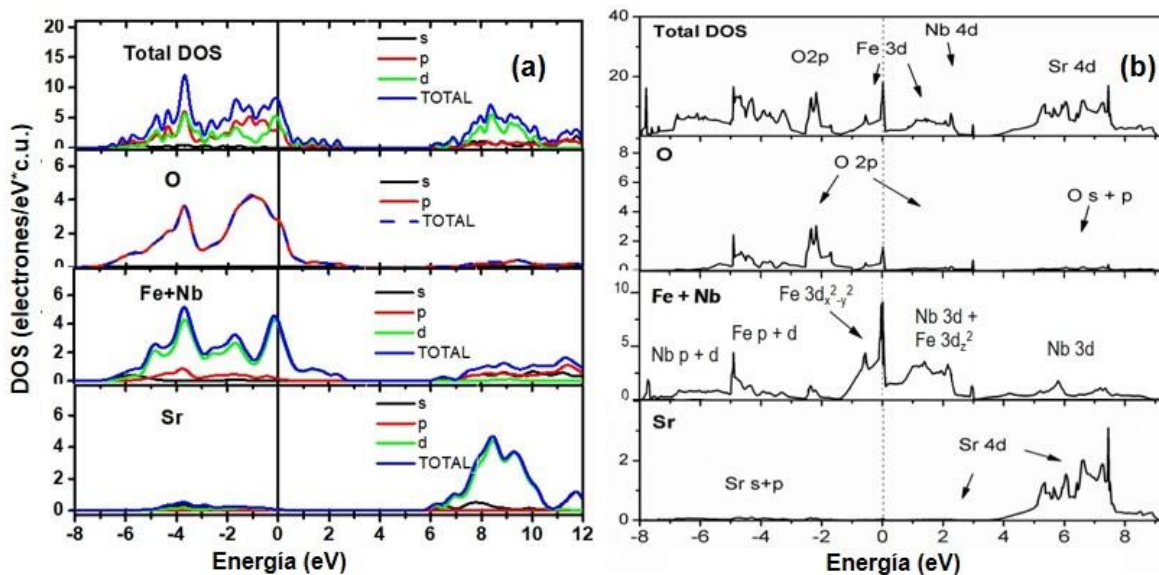


Figura 3.3.1. (a) DOS del $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ obtenidos con CASTEP, (b) DOS reportados por Jeong *et al.* [76].

Para las estructuras tetragonal y ortorrómbica se hizo un estudio de la estructura más estable que reprodujera el comportamiento AFM y semiconductor del $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$. Se conocen tres tipos de configuraciones AFMs: A (AFM_A), C (AFM_C) y G (AFM_G) [83]. La configuración AFM_A se obtiene cuando se alinean los momentos magnéticos anti paralelamente por planos; en la AFM_C el arreglo es en columnas contiguas, y la AFM_G es alternante respecto a los elementos contiguos, como se muestra para la estructura ortorrómbica en la figura 3.3.2; para la estructura tetragonal se tendría una configuración similar, sólo que los octaedros estarían en las esquinas de la red (ver fig. 3.2.1).

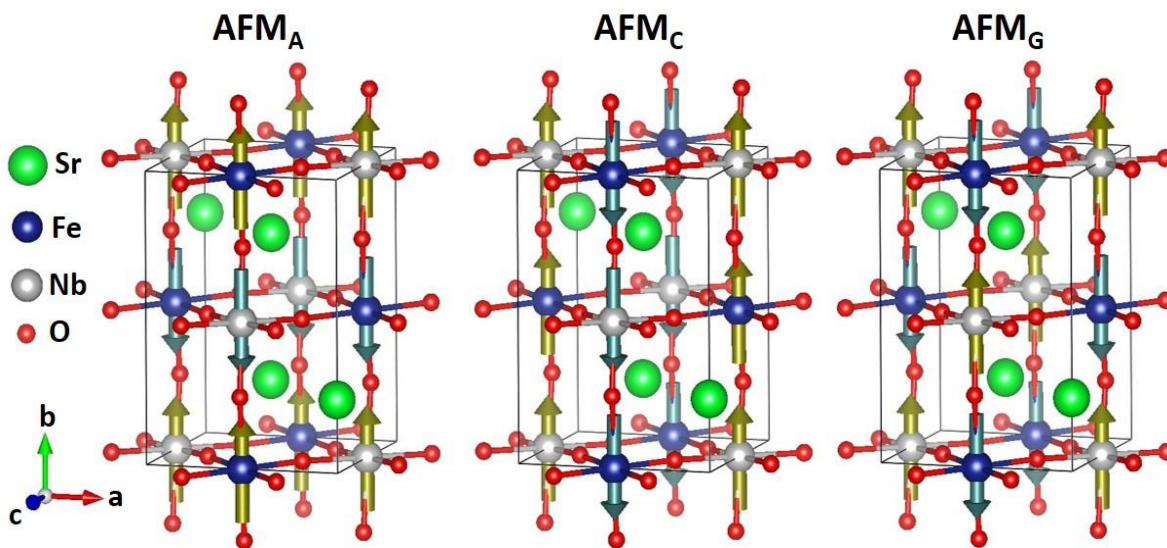


Figura 3.3.2. Configuraciones AFM para la estructura ortorrómbica del $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$. Las flechas azules y doradas representan el espín formal cualitativamente asignado en la dirección *b*- (espín down) y *b*+ (espín up), respectivamente.

Para reproducir un comportamiento magnético, a partir de cálculos hechos con el código CASTEP, es necesario realizar dichos cálculos considerando al espín polarizado. En este caso, se llevó a cabo el conjunto de cálculos considerando a los electrones de valencia correspondientes al Fe y Nb, para asignar el espín formal en las diferentes configuraciones AFMs. Las optimizaciones geométricas se hicieron con la funcional de intercambio y correlación propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [84] en la GGA, con pseudopotenciales conservadores de la norma y una malla de 2x2x2 para mapear la zona de Brillouin en el esquema propuesto por Monkhorst-Pack, y 700 eV como energía de corte. También se consideraron las configuraciones paramagnéticas (PM) y FM para tener un estudio completo. En la tabla 3.3.1 se muestran los resultados obtenidos con dichos parámetros.

Tabla 3.3.1. 2* ISD y 2* I|SD| para las diferentes configuraciones magnéticas (CM) y la energía total (E_T) obtenida para cada configuración.

Estructura	CM inicial	2* ISD	2* I SD	CM final	ET (eV/celda)
Cubica Pm$\bar{3}$m	PM	2.25	2.309	FM	-3547.541
	AFM _A	-3.604x10 ⁻¹⁴	9.705	AFM _A	-15,320.783
Ortorrónica Pnma	AFM _C	-2.248 x10 ⁻¹⁵	9.706	AFM _A	-15,320.779
	AFM _G	-10	10.042	FM	-15,320.710
	PM	10	10.042	FM	-15,320.718
	FM	10	10.042	FM	-15,320.727
	AFM _A	6.252 x10 ⁻¹⁵	9.801	AFM _A	-15,320.914
Tetraonal I4/m	AFM _C	1.610 x10 ⁻¹⁵	9.802	AFM _A	-15,320.904
	AFM _G	6	6.241	FM	-15,320.596
	PM	10	10.042	FM	-15,320.906
	FM	26	26.020	FM	-15,290.205

El cálculo de la 2* *Integrated Spin Density* (2* ISD) y 2* *Integrated |Spin Density|* (2* I|SD|) nos da el valor numérico del momento magnético y del valor

absoluto del momento magnético por celda empleada, respectivamente. Los criterios son los siguientes: si ambos valores son similares y diferentes de cero, entonces se tiene un comportamiento FM; si 2^*ISD es cero y $2^* |\text{SD}|$ mayor que cero en magnitud, entonces el comportamiento es AFM; si ambos son iguales a cero, se describe un comportamiento PM; y si 2^*ISD es diferente de cero, y $2^* |\text{SD}|$ diferente de cero y de mayor magnitud que 2^*ISD , entonces existe un comportamiento ferrimagnético [85]. De acuerdo con los valores obtenidos en la tabla 3.3.1, se identifica que la configuración AFM_C converge en un arreglo AFM_A, así como las configuraciones PM y AFM_G tienden a una configuración FM. En este escenario, el cálculo de las energías de formación (que están vinculadas a la estabilidad energética del compuesto) podría resultar redundante, ya que la energía que se restaría por cada elemento (calculado a partir de su estructura más abundante) se reduce a una constante para cada estructura, por lo cual es suficiente comparar las ETs. Los valores menores de las ETs indican que, para las estructuras tetragonal y ortorrómbica, la configuración AFM_A es más estable; y entre ellas, la estructura tetragonal tiene asociada una energía de 0.131 eV/celda menor que la asociada a la estructura ortorrómbica. Por otro lado, los momentos magnéticos calculados para el Fe son de 4.46 μ_B y 4.5 μ_B , para las estructuras tetragonal y la ortorrómbica, respectivamente. Estos valores son cercanos a los reportados experimentales (5.59 μ_B) [80], de modo que ambas estructuras son aceptables para describir al Sr₂FeNbO₆. No obstante, si bien ambas estructuras muestran el comportamiento AFM y semiconductor, éste último es subestimado: se obtiene una brecha de ~0.7 eV (fig. 3.3.3).

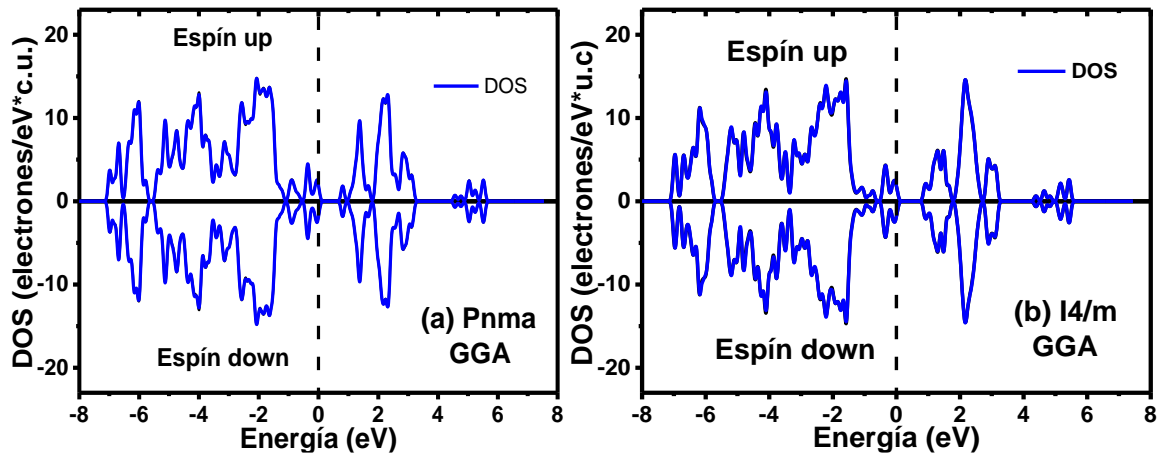


Figura 3.3.3. DOS por canal de espín de la estructura ortorrómbica (a) y tetragonal (b) para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ con GGA-PBE.

Es necesario implementar una corrección para tener una descripción correcta. Por lo que se optó por emplear la LDA con la corrección de Hubbard (LDA +U), como fue propuesta por Ceperley-Alder [86] y Perdew-Zunger [87]. Se empleó una U efectiva para el Fede ($U_{\text{Fe}} = 9$ y 10 eV), y se obtuvieron las brechas energéticas de 2.088 y 2.023 eV (fig. 3.3.4) para las estructuras ortorrómbica y tetragonal, respectivamente, reproduciendo así lo reportado en trabajos experimentales: 2.06 eV [76, 21] y 2.09 eV [88].

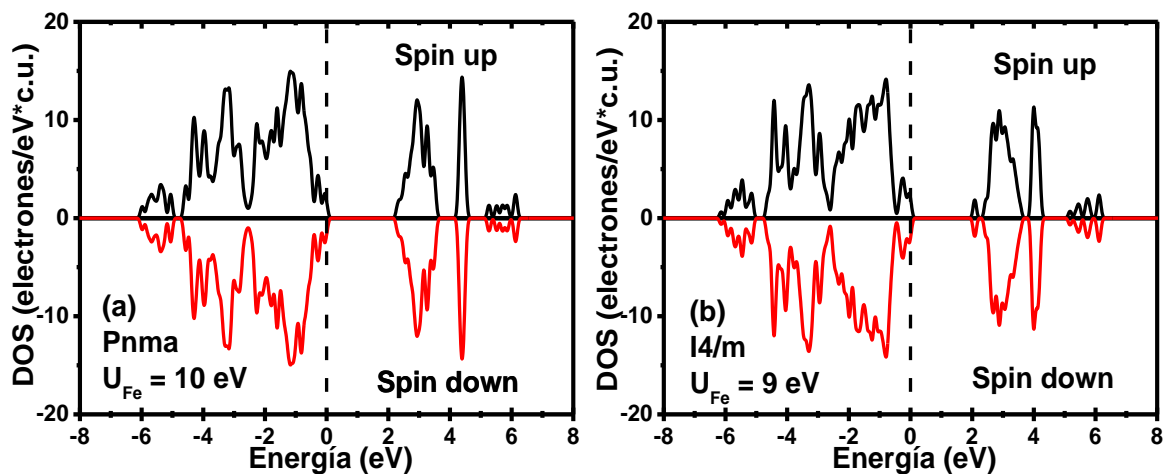


Figura 3.3.4. DOS de la estructura ortorrómbica (a) y tetragonal (b) para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ con LDA + U.

Debido a lo anterior, se optó por utilizar la estructura tetragonal como modelo para las diferentes concentraciones del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$; en particular, los estudios del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ reportados, son mayoritariamente para la estructura tetragonal $I4/m$. En estos cálculos también se emplearon pseudopotenciales conservadores de la norma, tomando en consideración los electrones de valencia, para asignar el espín formal en las diferentes configuraciones; los cálculos se hicieron sin restricciones de simetría, con una malla de $4 \times 4 \times 3$ para la zona de Brillouin de las supercelda.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados y discusión respecto a la estructura cristalina por medio de DRX y microscopía TEM (sección 4.1); de los orbitales atómicos y configuraciones electrónicas de los metales de transición por medio de XPS, y espectroscopía Mössbauer para el Fe (sección 4.2); y de la estructura electrónica y configuraciones magnéticas de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ por medio de DFT (sección 4.2).

4.1. Estructura cristalina y microestructura

La figura 4.1.1 muestra los patrones de DRX de las muestras policristalinas de $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ con $x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y 1.0 . Las reflexiones corresponden a la estructura tetragonal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (ICDD No. 010759628). Se puede apreciar un corrimiento de la reflexión con índices de Miller (112) entre 31° y 33° hacia ángulos menores conforme se incrementa el contenido de Nb. Este corrimiento sugiere que el Nb se está integrando a la estructura y está afectando los parámetros de red.

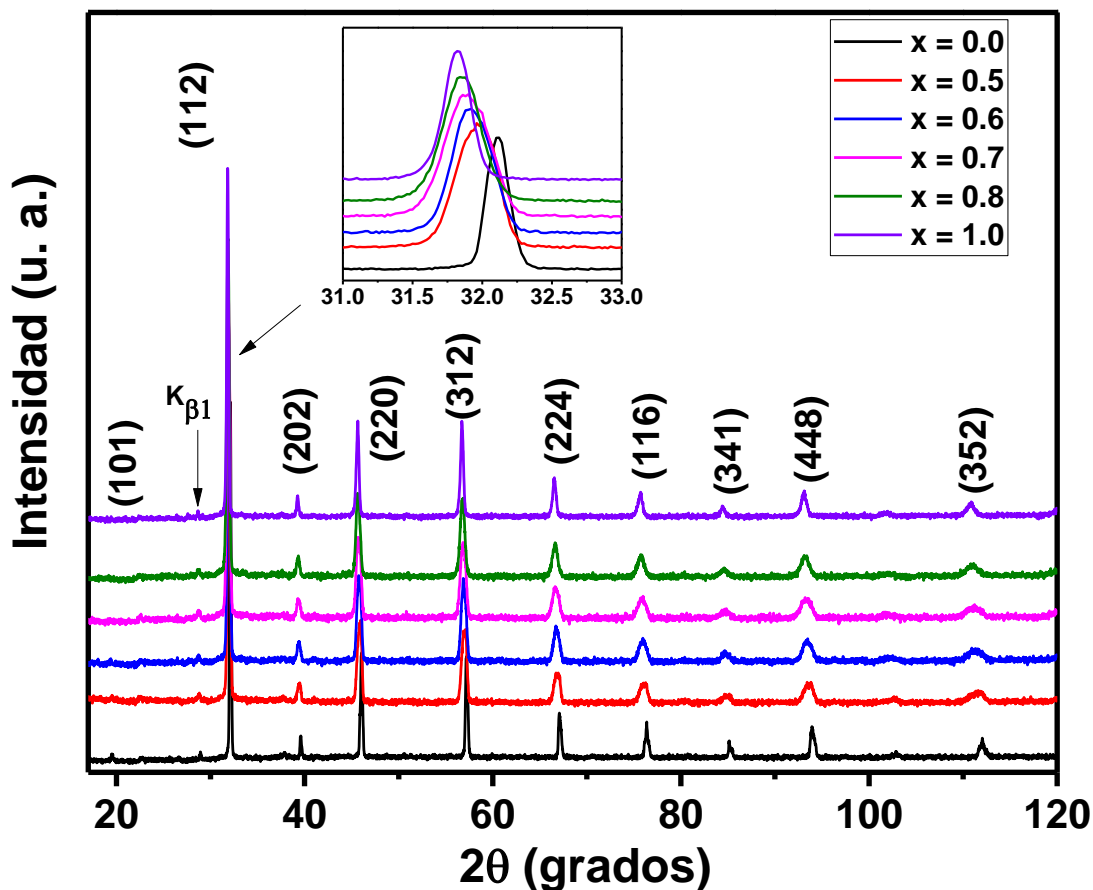


Figura 4.1.1. Patrones de difracción indexados de las muestras $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. En el recuadro insertado se muestra un corrimiento hacia ángulos menores de la reflexión con índices de Miller (112).

Los patrones de DRX se refinaron por el método de Rietveld considerando el grupo espacial $I4/m$ (No 87), factores térmicos isotrópicos (Biso) y la posibilidad de que los iones de Nb^{5+} puedan ocupar los sitios del Mo. Los parámetros de red a y c , coordenadas atómicas, factores de temperatura, longitudes de enlace y ángulos de enlace, así como el conjunto correspondiente de los factores de confiabilidad obtenidos por el refinamiento de la estructura son mostrados en la tabla 4.1.1. La primera fila muestra los parámetros de red medidos a temperatura ambiente en

función del contenido de Nb. Para $x = 0.0$ y 1.0 , los parámetros de red concuerdan con los datos reportados para $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ [46, 75, 77] y para $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [28, 29]. Como ejemplo, en la figura 4.1.2 se muestra uno de los patrones ajustados ($x = 0.6$).

Tabla 4.1.1. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ a 298 K.

x=		0.0	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
Parámetros de red							
a(Å)		5.5644(3)	5.5774(3)	5.5801(3)	5.5836(4)	5.5977(3)	5.6101(2)
c(Å)		7.8894(4)	7.9203(8)	7.9296(8)	7.9345(1)	7.9336(8)	7.9504(4)
Volumen V(Å ³)		244.28(4)	246.36(6)	246.91(6)	247.37(2)	248.59(6)	250.22(2)
Sr Fe Mo/Nb	B (Å ²)*	.25(7)	0.49(4)	0.20(2)	0.37(5)	0.50(6)	0.48(9)
O(1)	Pos. z _{4e}	0.254(3)	0.254(2)	0.254(2)	0.254(3)	0.254(3)	0.254(2)
O(2)	Pos. x _{8h}	0.263(2)	0.243(4)	0.239(2)	0.235(2)	0.231(4)	0.223(5)
	Pos. y _{8h}	0.246(3)	0.260(3)	0.261(3)	0.261(4)	0.268(5)	0.273(4)
O(1)	B (Å ²)*	0.33(2)	0.66(3)	0.75(4)	0.88(4)	0.54(3)	0.52(4)
O(2)							
Longitud de enlace (Å)							
Fe – O(1): 2		2.004	2.012	2.014	2.016	2.015	2.019
Fe – O(2): 4		2.004	1.985	1.975	1.961	1.981	1.978
Mo/Nb – O(1): 2		1.940	1.948	1.950	1.952	1.951	1.955
Mo/Nb – O(2): 4		1.933	1.961	1.975	1.993	1.988	2.009
Ángulos de enlace (°)							
Fe-O(1)-Mo/Nb		180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
Fe-O(2)-Mo/Nb		176.10	176.10	174.96	174.05	171.54	168.57
Inclinación octaédrica (φ)		1.95	1.95	2.52	2.98	4.23	5.72
Distorsión octaedral (Δ)							
Δ(Fe)x10 ⁻⁴		7.75x10 ⁻²	2.61x10 ⁻¹	9.57x10 ⁻¹	2.54	2.08	4.36
Δ(Mo/Nb)x10 ⁻⁴		1.29x10 ⁻²	5.87x10 ⁻¹	1.30	2.71	1.21	1.98
Factor de tolerancia (t)		0.978	0.975	0.974	0.973	0.972	0.971
R _{wp} (%)		3.7	3.1	2.9	3.0	2.9	3.0
R _b (%)		2.9	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4
R _{exp} (%)		3.1	2.5	2.6	2.5	2.5	2.5
χ ² (%)		1.4	1.6	1.4	1.5	1.4	1.4

* Factor de temperatura isotrópico.

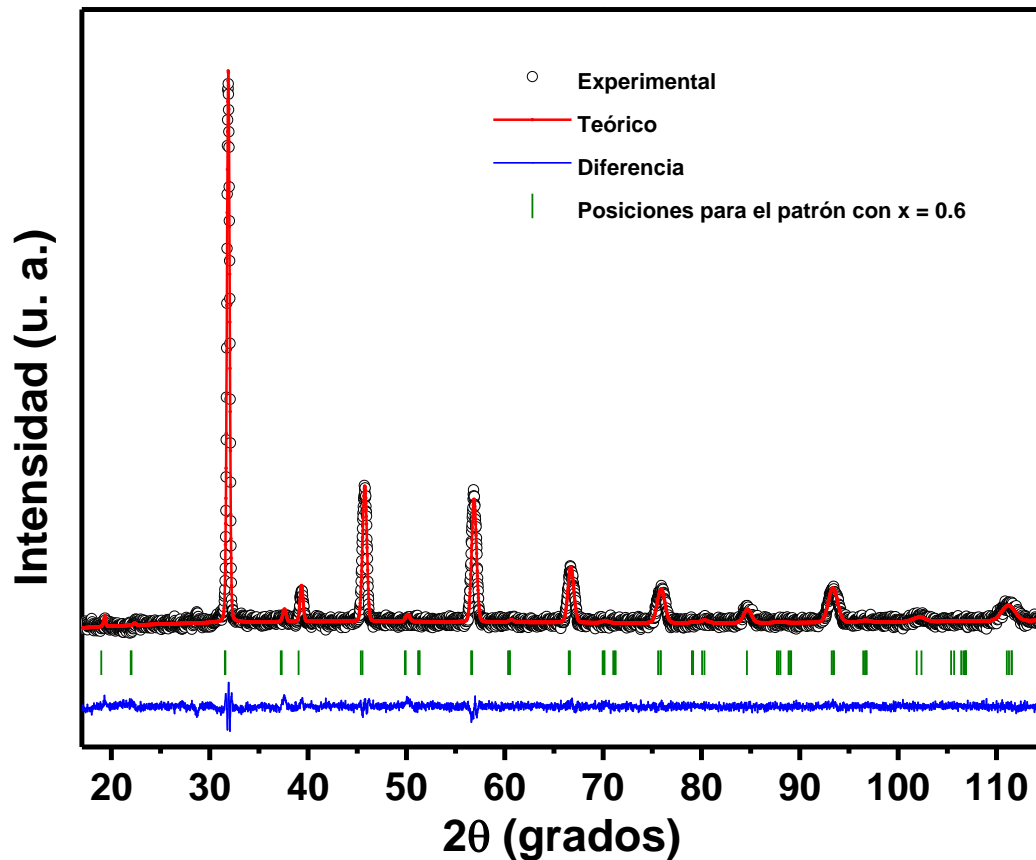


Figura 4.1.2. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_6$. Los círculos negros indican el patrón de difracción experimental mientras que la línea roja corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color azul. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg del grupo espacial $I4/m$.

La figura 4.1.3 muestra el comportamiento de los parámetros de red en función del contenido de Nb. Como se puede observar, los parámetros de red a y c se incrementan sistemáticamente con el aumento en el contenido de Nb; como consecuencia el volumen de la celda unitaria aumenta. Dicho comportamiento puede ser ajustado por la ley de Vegard [89]; a través de un proceso de regresión lineal se obtiene: $a = 0.0441(x) + 5.5591 \text{ \AA}$ y $c = 0.0598(x) + 7.8904 \text{ \AA}$, donde $a_0 = 5.5591 \text{ \AA}$ y $c_0 = 7.8904 \text{ \AA}$. Este comportamiento sugiere que se puede formar una

solución sólida al sustituir iones de Nb por iones de Mo. Para explicar el incremento en los parámetros de red se considera la diferencia de los radios iónicos entre Nb⁵⁺ (0.64 Å) y Mo⁵⁺ (0.61 Å) iones en coordinación 6 [90]. Se notó que el comportamiento de los parámetros de red es consistente bajo el criterio de efecto de presión química, donde la sustitución de Nb produce un efecto expansivo en la estructura cristalina.

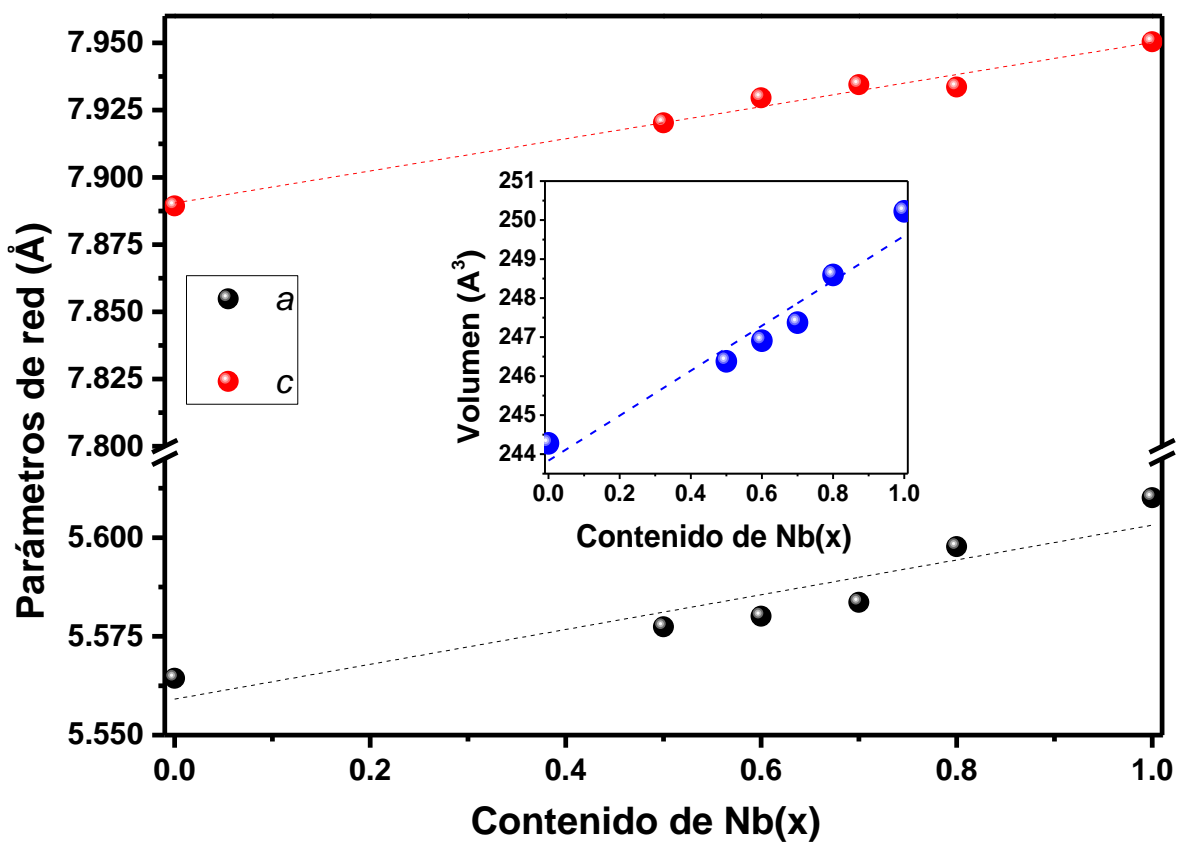


Figura 4.1.3. Parámetros de red y volumen calculado a través del refinamiento Rietveld de los compuestos Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆.

La estabilidad de las perovskitas ABO_3 depende de los radios iónicos de los iones metálicos constituyentes, para cuantificar esta variable se emplea el factor de tolerancia (t):

$$t = \left(\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \right)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los iones respectivos y en las perovskitas dobles $A_2BB'O_6$, r_B es el promedio de r_B y $r_{B'}$. Para una estructura cúbica ideal, el valor de t es igual o cercano a la unidad; mientras que para simetrías tetragonales $1 > t > 0.97$. De la tabla 4.1.1 se observa que este factor varía de 0.971 para $x = 0.0$ a 0.978 para $x = 1.0$, lo cual sugiere que la estructura cristalina tetragonal de los compuestos $Sr_2Mo_{1-x}Nb_xO_6$ se mantiene.

Por otra parte, como consecuencia de la sustitución de los iones de Nb en los sitios de Mo, se observan desplazamientos en las posiciones x_{8h} y y_{8h} del O(2). La posición x_{8h} disminuye de 0.263(2) a 0.223(5) para $x = 0.0$ y $x = 1.0$, respectivamente; mientras que para la posición y_{8h} se incrementa de 0.246(3) a 0.273(4) para las mismas concentraciones.

De la tabla 4.1.1 se observa que estos desplazamientos en las posiciones de O(1) y O(2) inducen cambios importantes en las longitudes de enlace. Por ejemplo, se observa que las longitudes de enlace Fe-O(1), Mo/Nb-O(1) y Mo/Nb-O(2) se incrementan; mientras que la longitud de enlace Fe-O(2) disminuye. Por lo anterior se puede suponer que la geometría de los octaedros FeO_6 y $(Mo/Nb)O_6$ se distorsiona de una manera distinta conforme se sustituye iones de Nb por iones de Mo. Para determinar la distorsión octaedral (Δ) se utilizó la siguiente relación [46]:

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_1^6 [(d_n - d)/d]^2$$

donde d_n son las 2 longitudes de enlace de O(1) y 4 de O(2) con Fe y Mo/Nb, y d es la longitud de enlace promedio de esas 6 longitudes de enlace. En la tabla 4.1.1. se observa que conforme se incrementa el contenido de Nb, el valor de Δ se incrementa. Este incremento en Δ al parecer juega un papel importante sobre la transición del estado magnético y electrónico de los compuestos estudiados. Para $x = 0.0$ tenemos un comportamiento FM y HM, mientras que para $x = 1.0$ se tiene uno AFM y semiconductor.

La distorsión octaedral que se da a lo largo de los enlaces Fe-O(2)-Mo/Nb (ángulo adyacente de dos octaedros en el plano ab) en una estructura tipo perovskita doble caracteriza a la estructura tetragonal. Esta inclinación octaédrica (*octahedral tilting*) se define como:

$$\varphi = \frac{180 - (Fe - O(2) - Mo/Nb)}{2}$$

De la tabla 4.1.1 se observa que el ángulo de inclinación octaédrica se incrementa conforme se incrementa el contenido de Nb. Fenomenológicamente, se demuestra que el incremento de distorsión en la estructura cristalina a través de la distorsión octaedral y el ángulo de inclinación octaédrica influye sobre las propiedades electrónicas de los compuestos estudiados.

Debido a que el factor de dispersión de rayos x de los átomos de oxígeno O(1) y O(2) es relativamente bajo respecto a la presencia de los átomos "pesados" como Sr, Fe, Mo y Nb; la precisión en la posición y el factor térmico isotrópico es

pobre. Por lo anterior, para entender mejor el efecto que tiene la sustitución de iones de Mo por iones de Nb, se implementó el modelo *Bond-Valence* [91].

El análisis de valencia de enlace (*Bond-Valence*: B-V) implica (i) el análisis crítico de la fiabilidad de los parámetros de la B-V reportados para los pares de iones $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ y $\text{Mo}^{5+}\text{-O}^{2-}$; (ii) el cálculo de las sumas de la valencia de enlace (B-Vs) para cada átomo con posiciones cristalográficamente diferentes en la estructura, y el cálculo del índice de inestabilidad global (GII). Los parámetros de la B-V reportados para un par de iones se considera fiables si se aproximan al valor real de la "longitud de enlace – valencia de enlace" dentro del intervalo de interés; por ejemplo, si se pueden reproducir las longitudes de enlace típicas en diferentes poliedros de coordinación formados por estos iones. Los altos valores de GII (> 0.3) son indicativos que pueden conducir a inestabilidades en la estructura cristalina o bien la estructura cristalina propuesta es incorrecta o se han refinado en un grupo espacial con una simetría demasiado alta [91].

Las B-VS y GII calculadas para los diferentes compuestos se presentan en la tabla 4.1.2. La disminución de B-VS en Mo a medida que aumenta el contenido de niobio sugiere un nivel creciente de covalencia en la longitud de enlace Mo/Nb - O (1) y Mo/Nb - O (2), es decir, un bajo grado de ionicidad en el enlace químico. Caso contrario se observa en el incremento de B-VS de Fe, la ionicidad del enlace se incrementa. La diferencia de carga entre Fe y Mo/Nb es debido al alto grado de ordenamiento de cationes en los sitios B / B'. La misma distribución de carga formal se observó en la perovskita doble $\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{FeSbO}_6$ [92] y en la fase ordenada a baja temperatura $\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_6$ por carga de baja temperatura [93].

Tabla 4.1.2. Valencia de enlace calculada para los iones Sr, Fe, Mo/Nb y O, y GII en unidades de valencias (v. u.).

x =	0.0	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
B-VS de Sr	1.98	1.95	1.94	1.94	1.94	1.91
B-VS de Fe	3.09	3.18	3.22	3.31	3.20	3.20
B-VS de Mo/Nb	5.56	5.24	5.11	4.94	4.98	4.79
B-VS de O(1)	2.09	2.06	2.04	2.03	2.02	2.00
B-VS de O(2)	2.11	2.05	2.04	2.02	2.00	1.97
GII (v. u.)	0.14	0.17	0.19	0.21	0.20	0.22

Resulta interesante el hecho de que las estructuras cúbica, tetragonal y ortorrómbica para las perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ son muy similares, ya que una pequeña distorsión de la estructura cúbica hace que se transforme a una tetragonal, y si ésta última se distorsiona ligeramente resulta la estructura ortorrómbica, en particular en los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ la variación de los parámetros de red es muy pequeña. Lo anterior se ve reflejado en las inclinaciones de los octaedros (*tilting*), aunque son nulas para la estructura cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. De modo que el refinamiento Rietveld resulta insuficiente para determinar inequívocamente la estructura cristalina del $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$; es así que se realizaron micrografías TEM para corroborar la descripción de la estructura cristalina.

La indexación realizada a una de las imágenes de HRTEM del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, así como los valores para los ángulos entre los planos, se muestran en la figura 4.1.4 y la tabla 4.1.3, respectivamente. Los ángulos obtenidos por HRTEM, se compararon con las estructuras cúbica, tetragonal y ortorrómbica. La estructura cúbica no presentó planos de difracción que concordaran con los medidos experimentalmente, debido a las pocas combinaciones de planos que presenta esta estructura por su alta simetría. Por otro lado, la estructura ortorrómbica y tetragonal

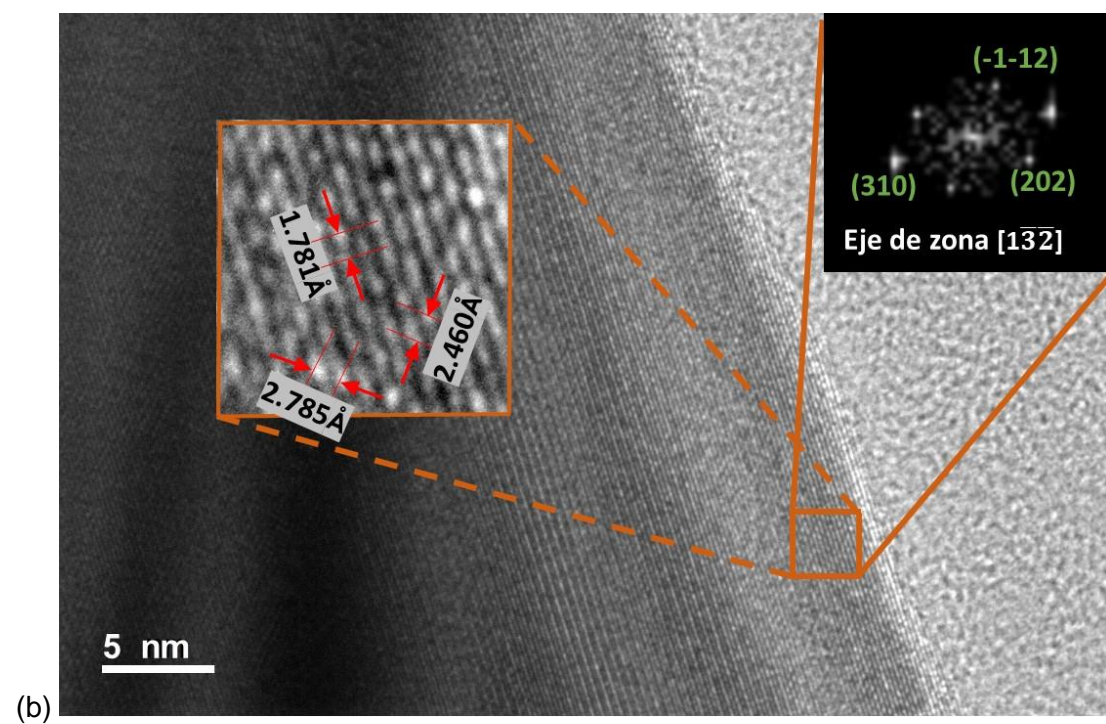
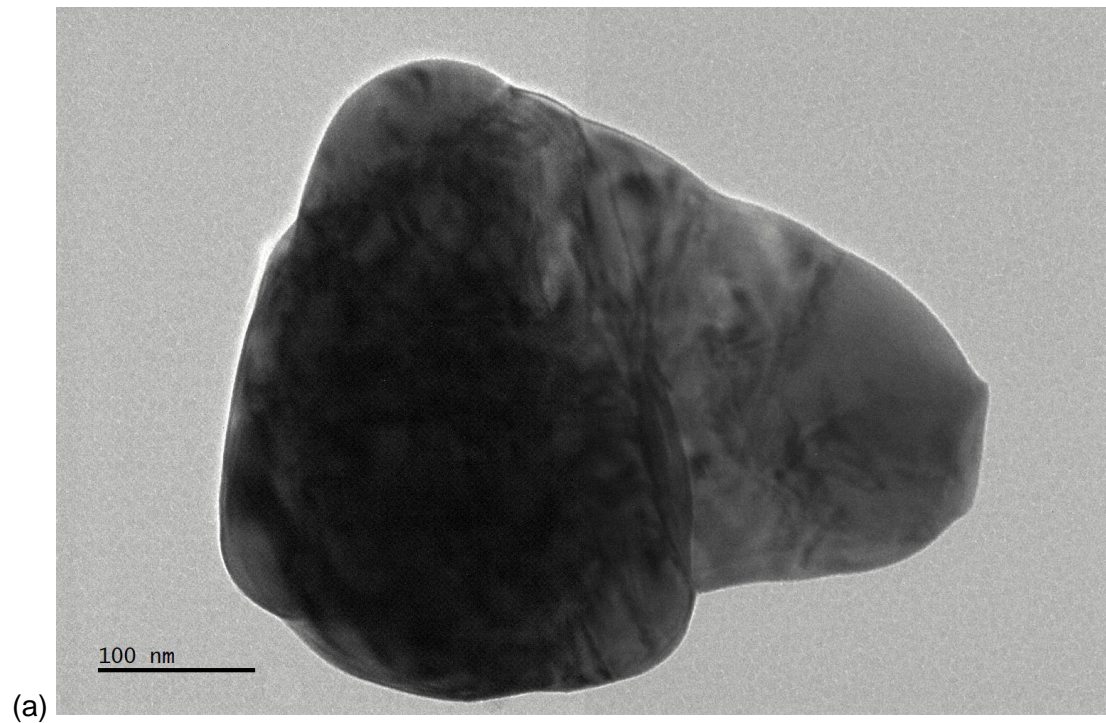


Figura 4.1.4. Imágenes HRTEM del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$. (a) Imagen de un grano de $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ con un tamaño de aproximadamente 500 nm. (b) Indexación de los planos con las distancias interplanares correspondientes.

presentaron un buen ajuste con los medidas experimentales, ya que en principio ambas estructuras presentan los mismos planos de difracción, y la ortorrómbica muestra planos de difracción adicionales que la tetragonal como consecuencia de la pérdida de simetría.

De manera que tanto los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ se pueden indexar con la estructura tetragonal u ortorrómbica en principio; además, la indexación del $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ por TEM con ambas estructuras respalda esta sugerencia. Además, se ha reportado que el plano de difracción (101) (fig. 4.1.1) surge debido al ordenamiento de los cationes B y B' [20, 28], y ese ordenamiento no existe en la estructura ortorrómbica pero si en la tetragonal. Este pico asociado al ordenamiento de Fe – Mo/Nb se aprecia para $x < 0.7$ y es más notorio para $x = 0.0$, por lo que se propone que la estructura tetragonal es la que mejor se ajusta a los resultados de DRX y TEM.

Tabla 4.1.3 Indexación de planos determinados por medio de HRTEM en el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$.

Grupo espacial	Ángulo entre plano–plano (°)					
	(310)-(202)		(202)-($\bar{1}\bar{1}2$)		(310)-($\bar{1}\bar{1}2$)	
$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$	Exp.	Calc	Exp.	Calc	Exp.	Calc
$I4/m^*$ (No. 87)	39.5	39.1	86.5	90.2	133.0	129.3

* 1la estructura ortorrómbica mostró los mismos índices de reflexión que la tetragonal.

4.2. Orbitales atómicos, banda de valencia y estados de oxidación: XPS y Mössbauer

Las medidas de XPS proporcionan información sobre los orbitales atómicos de los elementos presentes y la banda de valencia del compuesto estudiado. La figura 4.2.1 muestra el espectro general (survey) de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ medidos con un paso de energía constante de 50 eV después de erosionar con iones de Ar^+ la superficie de cada compuesto por 1 minuto, ya que para tiempos de erosiones mayores comienza a aparecer Fe y Mo metálicos. El espectro survey muestra los orbitales atómicos de Sr, Fe, Mo, Nb y O; siendo los de mayor intensidad el Fe 2p, Sr 3d, Mo 3d, Nb 3d y O1s, los cuales serán analizados a través de un proceso de deconvolución. Adicionalmente se observa C1s localizado a 285 eV el cual se utiliza como referencia para ajustar los valores de energía de amarre, de acuerdo con lo reportado en la referencia [60]. Ningún otro elemento fue identificado, considerando que la precisión de la técnica de caracterización se encuentra entre 0.1 y 1.0 % del porcentaje atómico [60, 61].

Para determinar el tiempo de erosión, se hizo un barrido del perfil del espectro de alta resolución de los orbitales atómicos Fe 2p y Mo 3d bajo diferentes tiempos de erosión con iones de Ar^+ (fig. 4.2.2). De este estudio se dedujo que el tiempo óptimo para erosionar la superficie es 2 minutos, debido que para tiempos mayores aparecen MoO_2 y Mo metálico. Sin embargo, las condiciones de la erosión difieren ligeramente para el caso de los orbitales atómicos Fe 2p y Nb 3d, al menos para el

$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ donde para tiempos de erosión mayores a 2.7 min aparece Fe metálico como se ha reportado en películas delgadas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [94, 95].

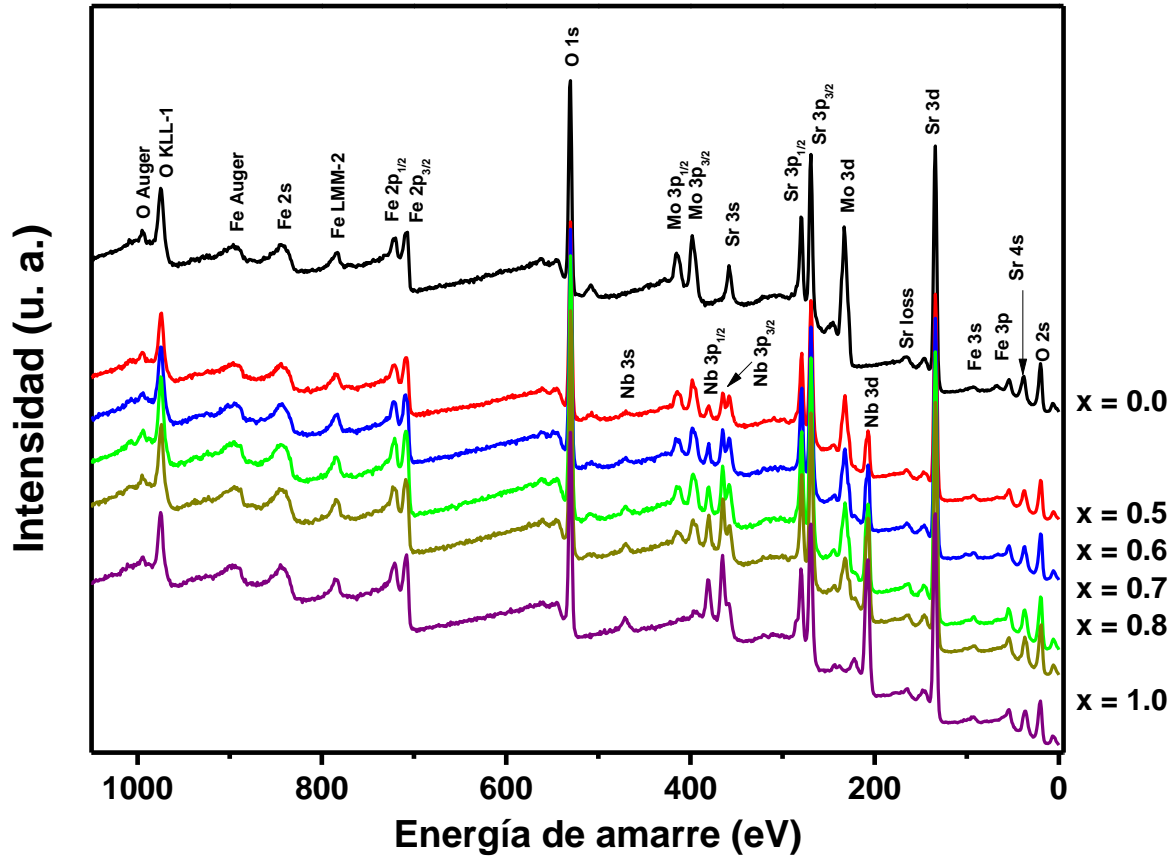


Figura 4.2.1. Espectros survey después de erosionar con iones de Ar^+ de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

La figura 4.2.3 muestra el espectro de alta resolución XPS del orbital atómico Fe 2p en función del contenido de Nb. El orbital Fe 2p presenta un desdoblamiento espín-orbita con componentes $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ anchas y asimétricas; dicho ensanchamiento sugiere una mezcla de estados de oxidación. A través de un proceso de deconvolución se pudo ajustar el espectro con tres dobletes considerando una diferencia de 12.9 eV entre las componentes $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. El

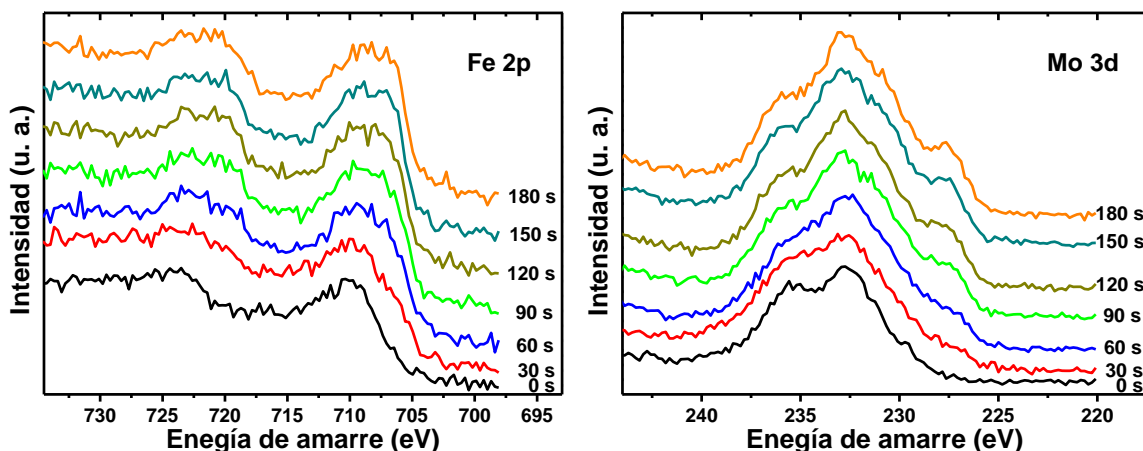


Figura 4.2.2. Perfiles de medidas realizadas al Fe 2p y Mo 3d para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, en función del tiempo de erosión con iones de Ar^+ .

primer par de dobletes es localizado a 706.4 y 719.3 eV, el segundo a 708.2 y 721.1 eV, y finalmente el tercero es localizado a 710.3 y 723.4 eV. El primer valor es consistente con el reportado con Fe metálico en la base de datos de NIST [96, 97]: Fe 2p_{3/2}: 706.4- 707.4 eV, promedio 706.9 eV. El segundo valor puede ser asociado al Fe²⁺, Fe 2p_{3/2}: 709.3 – 710.7 eV, promedio: 710 eV. Finalmente, el tercer doblete puede ser asociado al Fe³⁺, Fe 2p_{3/2}: 709.9 – 711.6 eV, promedio: 710.75 eV. Finalmente, el ultimo valor coincide con los reportados para Fe 2p_{3/2} asociado al Fe³⁺ [96, 97].

A través de un balance de carga, se espera que en estos compuestos bajo estudio la los estados de oxidación de los cationes B y B' sean tales que su suma de un total de 8+. Teniendo en cuenta que el estado de oxidación más estable del Fe es 3+ y la del Mo es 6+, para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se ha reportado la presencia de una mezcla de estados de oxidación: Fe²⁺-Mo⁶⁺ y Fe³⁺-Mo⁵⁺, además de vacancias de O menores al 4% [14]. Debido a que el Nb se presenta como Nb⁵⁺ como estado de

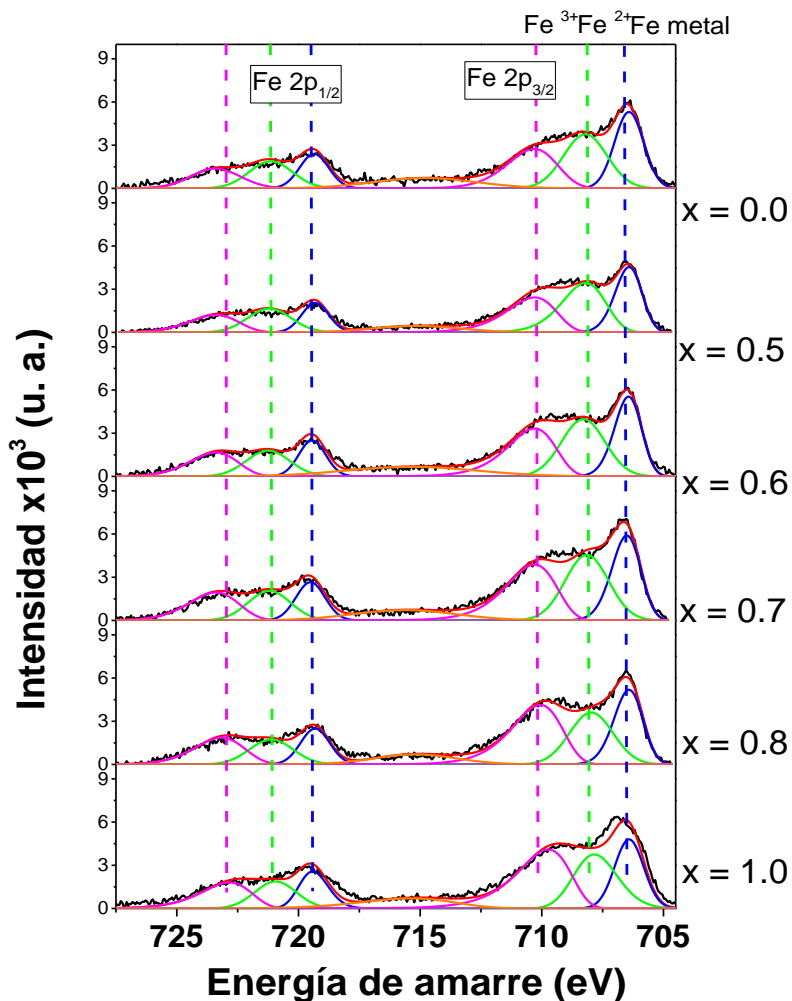


Figura 4.2.3. Orbitales atómicos de Fe 2p para las diferentes concentraciones de Nb.

oxidación más estable, la única combinación de estados de oxidación, esperada para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ es $\text{Fe}^{3+}\text{-Nb}^{5+}$, de modo que la presencia de Fe^{2+} debería ir disminuyendo, conforme aumenta el contenido de Nb (x) en el compuesto, hasta desaparecer para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, de acuerdo con lo reportado [48]. La identificación de Fe^{2+} y Fe metálico en los compuestos es posible que sea un efecto de la erosión, lo cual concuerda con lo que se ha reportado para películas delgadas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

[94, 95]. De tal modo que es de esperarse que la erosión aplicada induzca al Fe^{3+} a reducirse a Fe^{2+} , incluso en el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$; no obstante, el incremento en el área que representa un incremento en el Fe^{3+} conforme x aumenta de acuerdo con el proceso de deconvolución realizado (tabla 4.2.1). Esta tendencia sólo es apreciable en el Fe^{3+} , que se reduce a Fe^{2+} ; ya que no hay un estado de oxidación previo en estos compuestos que reduzca el Fe^{4+} a Fe^{3+} , como sí sucede para el Fe^{2+} que pasa a ser Fe^{0+} .

Tabla 4.2.1. Energía de amarre (eV) de los orbitales atómicos Fe 2p, Mo 3d y Nb 3d; y porcentajes de áreas bajo la curva (%) correspondiente a cada orbital para las diferentes composiciones de $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

	Fe³⁺		Fe²⁺		Fe		Nb⁵⁺	
	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
Energía de amarre (eV)	710.3	723.4	708.2	721.1	706.4	719.3	206.8	209.5
Composición	porcentaje de área (%)							
x=								
0.0	18.6	9.1	21.8	10.9	20.5	9.2	–	–
0.5	19.9	9.6	24.4	11.4	19.6	8.8	58.7	41.3
0.6	20.8	10.1	21.5	9.7	18.7	8.7	59.3	40.7
0.7	22.3	10.8	21.8	9.6	18.9	8.5	59.6	40.4
0.8	26.3	11.1	19.0	9.1	18.3	8.8	59.9	40.1
1.0	27.1	11.7	19.4	9.2	16.4	8.9	60.4	39.6
	Mo⁶⁺		Mo⁵⁺		Mo⁴⁺		Mo	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
Energía de amarre (eV)	232.2	235.3	230.7	233.8	229.0	232.1	227.0	230.1
Composición	porcentaje de área (%)							
x=								
0.0	24.4	14.6	14.3	8.6	11.8	7.1	12.3	6.9
0.5	21.6	13.0	16.5	9.9	9.1	5.5	15.2	9.1
0.6	21.2	12.7	15.2	9.1	9.2	5.5	16.8	10.1
0.7	20.1	12.1	15.9	9.5	9.2	5.5	17.3	10.4
0.8	22.1	13.2	15.6	9.3	5.4	3.3	19.6	11.5

Debido al ensanchamiento que muestra el espectro de alta resolución de XPS del orbital Mo 3d el cual está caracterizado por un desdoblamiento espín-orbita con componentes $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ anchas y simétricas, se puede sugerir la presencia de otras valencias asociadas al óxido de molibdeno. A partir de un proceso de deconvolución se identifican cuatro estados de oxidación: Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} y Mo metálico después de la erosión (fig. 4.2.4). Resulta interesante ver que, a pesar de la reducción de Mo^{5+} y Mo^{6+} , éstos siempre se mantuvieron en proporciones similares, independientemente de la razón Mo/Nb. Es decir, el Mo mantiene estados de oxidación mezclados $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ en todo el intervalo de concentraciones

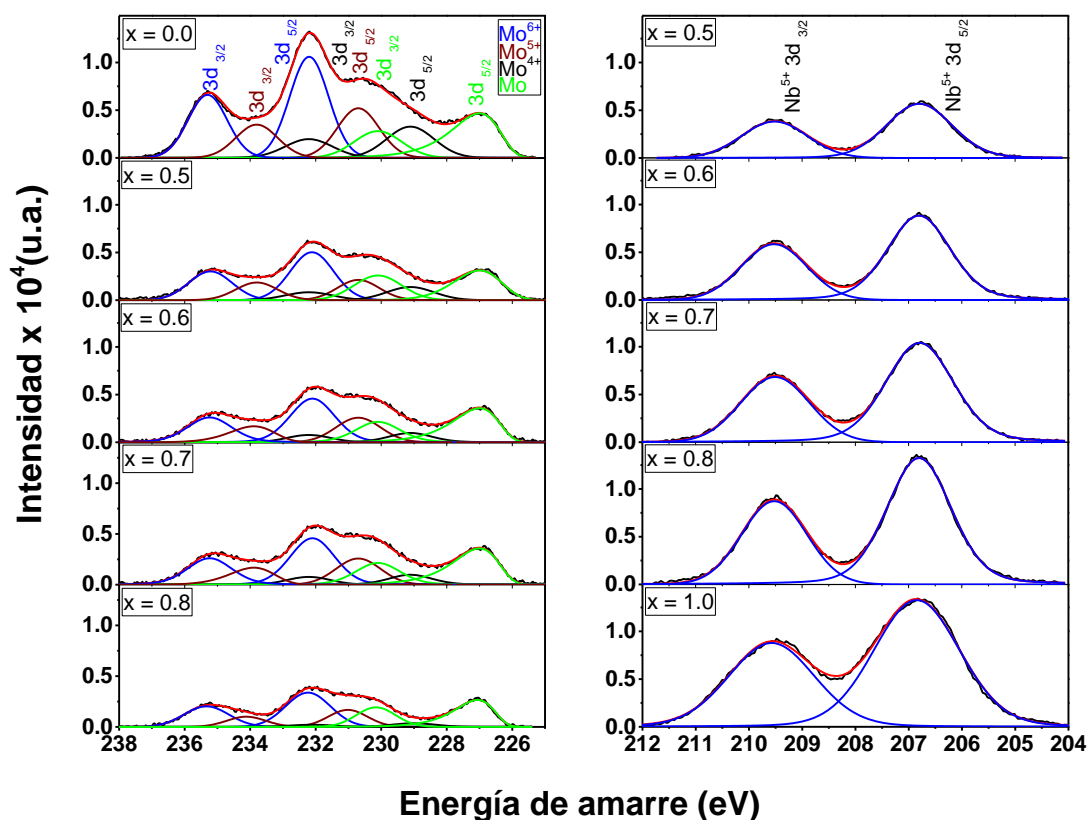


Figura 4.2.4. Orbitales atómicos de Mo 3d y Nb 3d en función de la concentración de Nb.

estudiado. Estos datos permiten sugerir la presencia de electrones itinerantes en todo momento que proporciona el Mo y que, debido a que aumentan conforme x disminuye, hacen que la cantidad de portadores de carga aumente conforme el contenido de Nb (x) disminuye. Las energías de amarre para el Mo 3d_{3/2} y Mo 3d_{5/2} asociados a los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ y Mo metálico son: 232.2 y 235.3 eV para Mo⁶⁺; 230.7 y 233.8 eV para Mo⁵⁺; 229.0 y 232.1 para Mo⁴⁺; y 227.0 y 230.1 para el Mo metálico (tabla 4.2.1).

Para el Nb 3d se identificó sólo el estado correspondiente al Nb⁵⁺ en todas las concentraciones, en las energías 206.8 y 209.5 eV para el Nb 3d_{5/2} y Nb 3d_{3/2}, respectivamente (fig. 4.2.4 y tabla 4.2.1). El hecho de que el Nb no se reduzca, pero sí lo hagan el Fe y el Mo con las mismas condiciones de erosión, nos permite inferir una mayor estabilidad del Nb⁵⁺ en el compuesto Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆. Esto último se manifiesta en un enlace más fuerte, que no permite la movilidad tan fácilmente de electrones en el Sr₂FeNbO₆, si se le compara con el Sr₂FeMoO₆; este resultado sustenta el hecho de que el Sr₂FeNbO₆ es un semiconductor, y esto se refleja en una transición del comportamiento metálico (para Sr₂FeMoO₆) a uno semiconductor (para el Sr₂FeNbO₆), en función de la concentración Mo/Nb, como lo reportaran Park *et al.* [28] y Zhao *et al.* [29] a través de medidas de R vs. T.

De los estudios realizados a los orbitales Fe 2p, Mo 3d y Nb 3d (para los cuales los separa un átomo de oxígeno entre cada par de Mo, Fe y Nb), se puede establecer que en la estructura cristalina existen tres entornos diferentes de los cationes B y B' de la siguiente manera: Mo⁵⁺-Fe³⁺-Mo⁵⁺, Mo⁶⁺-Fe²⁺-Mo⁶⁺ y Nb⁵⁺-Fe³⁺-Nb⁵⁺, para el mismo sitio cristalográfico del Fe.

Además de que XPS nos permite estudiar los orbitales atómicos en capas internas de los elementos, también nos permite obtener información experimental de la banda de valencia (BV); así que se realizaron medidas de alta resolución en el intervalo de 0 a 20 eV (fig. 4.2.5). Para poder comparar las intensidades de las señales provenientes de las diferentes composiciones se normalizaron, utilizando como referencia al pico máximo, que se encuentra en ~ 19 eV. Un acercamiento en torno a 0 eV, que corresponde al nivel de Fermi, permite observar un incremento de la intensidad, conforme disminuye la cantidad de Nb presente en el compuesto; es decir, existen menos portadores de carga conforme hay más Nb presente en la

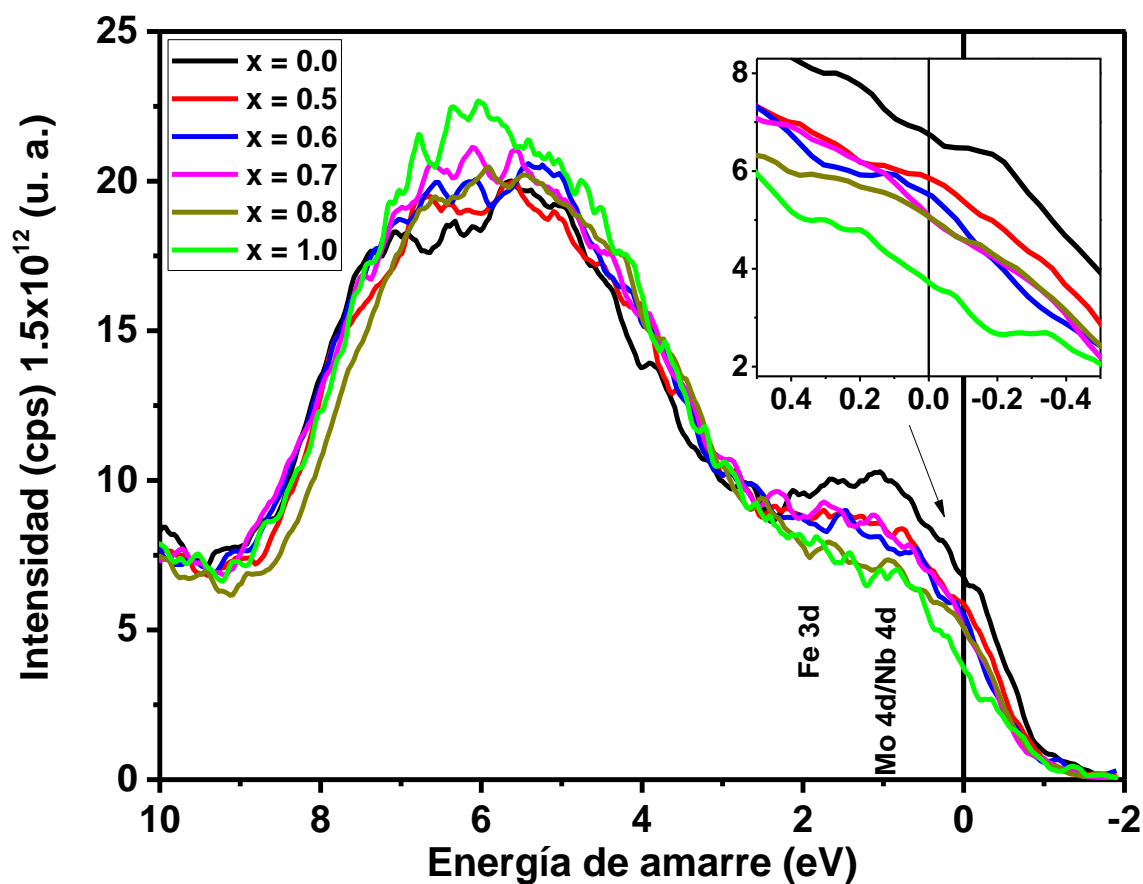


Figura 4.2.5. Banda de valencia medida por XPS de los compuestos

$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. La figura insertada muestra el comportamiento de la banda de valencia de -0.5 a 0.5 eV.

muestra. Esto concuerda con lo reportado por Park *et al.* y Zhao *et al.* [28, 29], respecto a la transición de un comportamiento conductor a semiconductor, conforme aumenta la cantidad de Nb presente en la muestra.

Por otro lado, la espectroscopía Mössbauer puede detectar cambios de energía (del orden de 10^{-13}) de un elemento resonante; aunque la principal desventaja es no poder interactuar con otros elementos, de manera directa, que no sea el elemento resonante [63, 64]. No obstante, se puede obtener información indirecta de la estructura cristalina del compuesto, así como de la estructura electrónica.

De los espectros Mössbauer realizados a temperatura ambiente para los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ con 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 1.0 (figs. 4.2.6 (a)-(e)) y los datos obtenidos de los ajustes realizados (tabla 4.2.2) se identifican dos dobletes en todos los compuestos, y dos sextetos en los que contienen Mo. Los parámetros hiperfinos muestran que el doblete al centro del espectro tiene un CI de 0.42 mm/s y un desdoblamiento cuadripolar (ΔQ) de 0.564. Estos parámetros están asociados directamente con un estado de oxidación 3+ del Fe en los compuestos; además, el doblete va aumentando conforme es mayor la cantidad de Nb presente en la muestra, hasta que es del 98 % para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$. Es decir, este sitio asociado al Fe^{3+} es el que se espera para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$, en el cual el estado de oxidación más estable para el Nb es 5+ y obliga a que el Fe se fije en Fe^{3+} . De hecho, este único doblete resulta característico para el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ en la fase

paramagnética, cuando se encuentra a temperatura ambiente, y se ha reportado anteriormente con parámetros similares [79, 80].

Tabla 4.2.2. Muestra los parámetros de ajuste para las medidas Mössbauer para los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$: CI, ΔQ , H, Γ y porcentaje de área bajo la curva (%).

Composición x=	Pico identificado	CI (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)	%
0.5	Doblete 1	0.42	0.564	–	0.46	53.9
	Doblete2 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)	0.47	0.198	–	0.31	20.8
	Sexteto 1	0.51	-0.020	31.29	0.44	13.5
	Sexteto 2	0.62	0.058	26.18	0.44	11.7
	Doblete 1	0.43	0.526	–	0.50	71.3
0.6	Doblete2 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)	0.5	0.170	–	0.30	15.3
	Sexteto 1	0.5	-0.055	32.54	0.36	6.6
	Sexteto 2	0.61	0.002	28.29	0.36	6.7
	Doblete 1	0.41	0.480	–	0.55	77.0
	Doblete2 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)	0.51	0.180	–	0.30	9.4
0.7	Sexteto 1	0.34	-0.250	32.07	0.44	8.2
	Sexteto 2	0.52	-0.140	23.67	0.44	5.3
	Doblete 1	0.41	0.540	–	0.50	78.5
	Doblete2 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)	0.44	0.190	–	0.28	12.0
	FeNb_2O_6	1.11	1.170		0.3	3.0
0.8	Sexteto 1	0.54	0.086	36.93	0.4	3.2
	Sexteto 2	0.66	0.061	28.12	0.4	3.3
	Doblete 1	0.43	0.4821	–	0.485	97.5
	FeNb_2O_6	1.10	1.191	–	0.2	2.5

Dos sextetos fueron identificados en todas las composiciones que contienen Mo. El valor de CI alrededor de 0.5, $\Delta Q \sim 0.1$ y campo magnético (H) de alrededor de 33 T se asocian a un sexteto etiquetado *sexteto 1*; en tanto que los valores de CI alrededor de 0.6, $\Delta Q \sim 0.1$ y H de alrededor de 28 T se asocian a un sexteto etiquetado *sexteto 2*. Estos sextetos con los valores diferentes de anchos medio de

los picos (Γ) se asocian a dos entornos diferentes para el Fe en coordinación con el Mo [98, 99]: uno se vincula a la configuración $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$ y el otro a la configuración $\text{Fe}^{2+}\text{-Mo}^{6+}$, coincidiendo con lo ya sugerido a partir de las medidas de XPS, además de que la presencia de un H es característico de la fase magnética. Los porcentajes de áreas bajo la curva que están directamente ligados con la cantidad presente de las configuraciones electrónicas en cuestión, reflejan cómo la cantidad correspondiente de las valencias mixtas del Fe disminuyen conforme aumenta el contenido de Nb, lo cual es congruente con el hecho de que hay menos cantidad de Mo presente en la muestra. Además, de manera similar a lo determinado mediante XPS, las relaciones $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$ y $\text{Fe}^{2+}\text{-Mo}^{6+}$ se mantienen en proporciones semejantes en estas composiciones; es decir, los resultados de las medidas de Mössbauer respaldan la suposición de que el Fe tiene tres entornos diferentes para el sitio 2a en la estructura dentro de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$: 1) el Fe^{3+} rodeado de Nb^{5+} , b) el Fe^{3+} rodeado de Mo^{5+} y 3) el Fe^{2+} rodeado de Mo^{6+} .

No obstante, tras el ajuste realizado a las medidas Mössbauer, también fue posible identificar otras fases que no se detectaron mediante DRX ni a través de XPS. Para las composiciones con Mo se identificó un segundo doblete para el Fe que, de acuerdo con los valores para el CI y el ΔQ , podría corresponder a Fe^{2+} ; esta fase secundaria se propone que corresponde al compuesto $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [100], cuya proporción disminuye conforme decrece la cantidad de Mo presente en el compuesto. Las deconvoluciones para las concentraciones con $x=0.7$ y 0.8 requirieron introducir otro doblete. Este doblete podría asociarse a Fe^{2+} que, de acuerdo con los parámetros de ajuste, podría estar asociado con el compuesto

FeNb₂O₆ [101]; aunque la presencia de esta última fase es menor a 7% en estas composiciones.

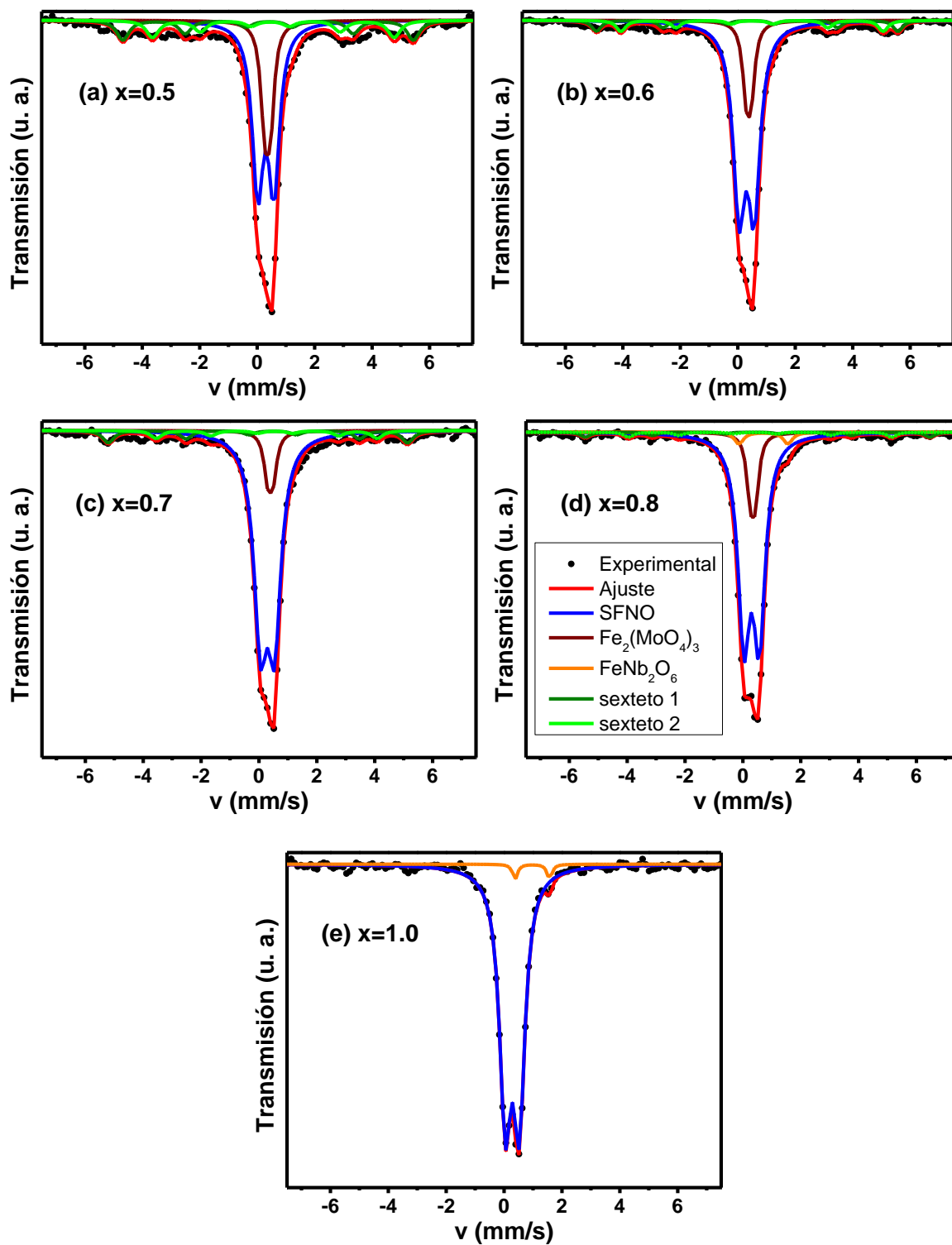


Figura 4.2.6. Ajuste de los espectros Mössbauer de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ medidos a temperatura ambiente.

4.3. Densidad de estados electrónicos y momentos magnéticos: DFT

La tabla 4.3.1 presenta los parámetros de red obtenidos por las optimizaciones geométricas para las diferentes concentraciones. A partir de los cálculos computacionales se puede observar que al incrementar el contenido de Nb, aumentan los parámetros de red, en consecuencia aumenta el volumen, lo cual es congruente con lo observado experimentalmente en este trabajo y reportado previamente (fig. 4.3.1) a partir de los parámetros de red, y de los porcentajes de error calculados se puede ver que los parámetros de red tienen un margen de error no mayor del 3% respecto a lo reportado por Zhao [29] y menor al 2.5% respecto a lo reportado en este trabajo en la sección 4.1.

Tabla 4.3.1. Parámetros de red y volumen calculados a través de DFT, comparados con datos experimentales reportados por Zhao [29] y los medidos experimentalmente en este trabajo (●); se presenta el porcentaje de error.

x, contenido de Nb	Parámetros de red (Å)						Volumen(Å ³)		
	a _{DFT}	a _{exp}	% error	c _{DFT} *	c _{exp}	% error	V _{DFT}	V _{exp}	% error
x=0.0	5.511	5.568(3)	1.022	7.994	7.878(7)	1.472	242.794	244.238	0.591
		5.564(3)●	0.950		7.889●	1.331		244.280●	0.608
x=0.25	5.521	5.570(2)	0.874	8.006	7.875(4)	1.665	244.065	244.321	0.104
x=0.5	5.496	5.550(4)	0.975	8.112	7.870(2)	3.079	245.026	242.415	1.076
		5.577(3)●	1.455		7.920(1)●	2.428		246.360●	0.541
x=0.75	5.517	5.610(2)	1.653	8.091	7.907(8)	2.326	246.291	248.849	1.028
x=1.0	5.534	5.617(4)	1.477	8.087	7.952(4)	1.696	247.664	250.891	1.286
		5.610(2)●	1.354		7.950(4)●	1.722		250.220●	1.021

* el valor del parámetro c fue dividido en dos para ser comparado directamente con lo reportado experimentalmente y lo obtenido en esta investigación, debido a que los cálculos computacionales se realizaron respecto a una supercuerda.

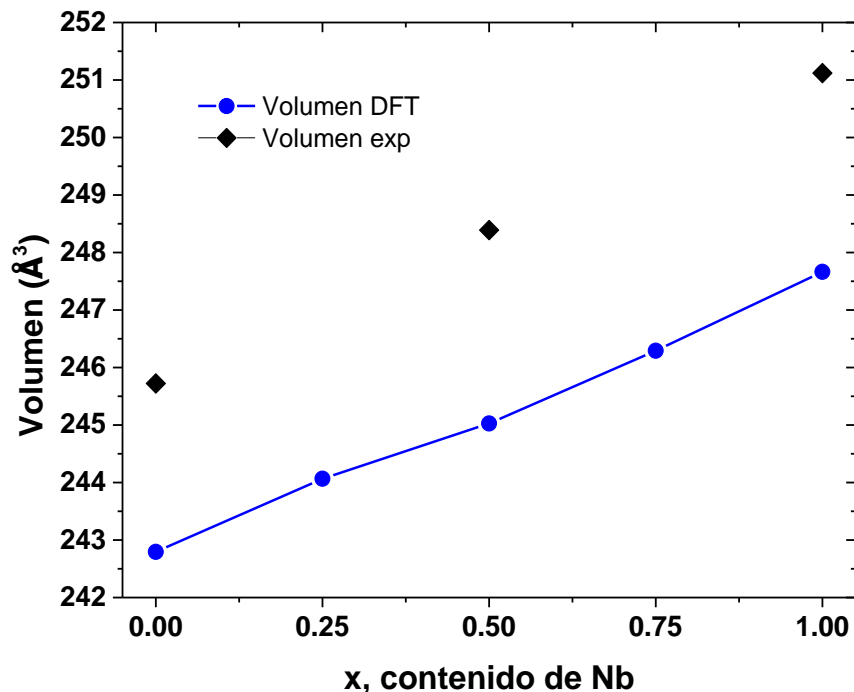


Figura 4.3.1. Volumen de celda calculados a través de los cálculos computacionales del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ (círculos azules), y los experimentales obtenidos por refinamiento Rietveld en este trabajo (rombos negros).

La figura 4.3.2 muestra las densidades de estados electrónicos del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ por canal de espín con las condiciones de cálculo como se discutió en la sección 3.3. Las PDOS indican que se reproduce el comportamiento HM del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con un gap de ~ 1.75 eV en el canal de espín hacia arriba, en tanto que el $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ presenta un comportamiento AFM con un gap de ~ 1.4 eV en ambos canales de espín, teniéndose un buen ajuste con lo reportado teórica o experimentalmente para ambos compuestos [6, 14, 76]. Es sabido que son los electrones de valencia los que proporcionan las propiedades del material, ya que

son éstos los que interaccionan entre los elementos, por tal motivo se estudia el intervalo de energía que va de -8 a 8 eV, estando la energía de Fermi (E_F) a 0 eV.

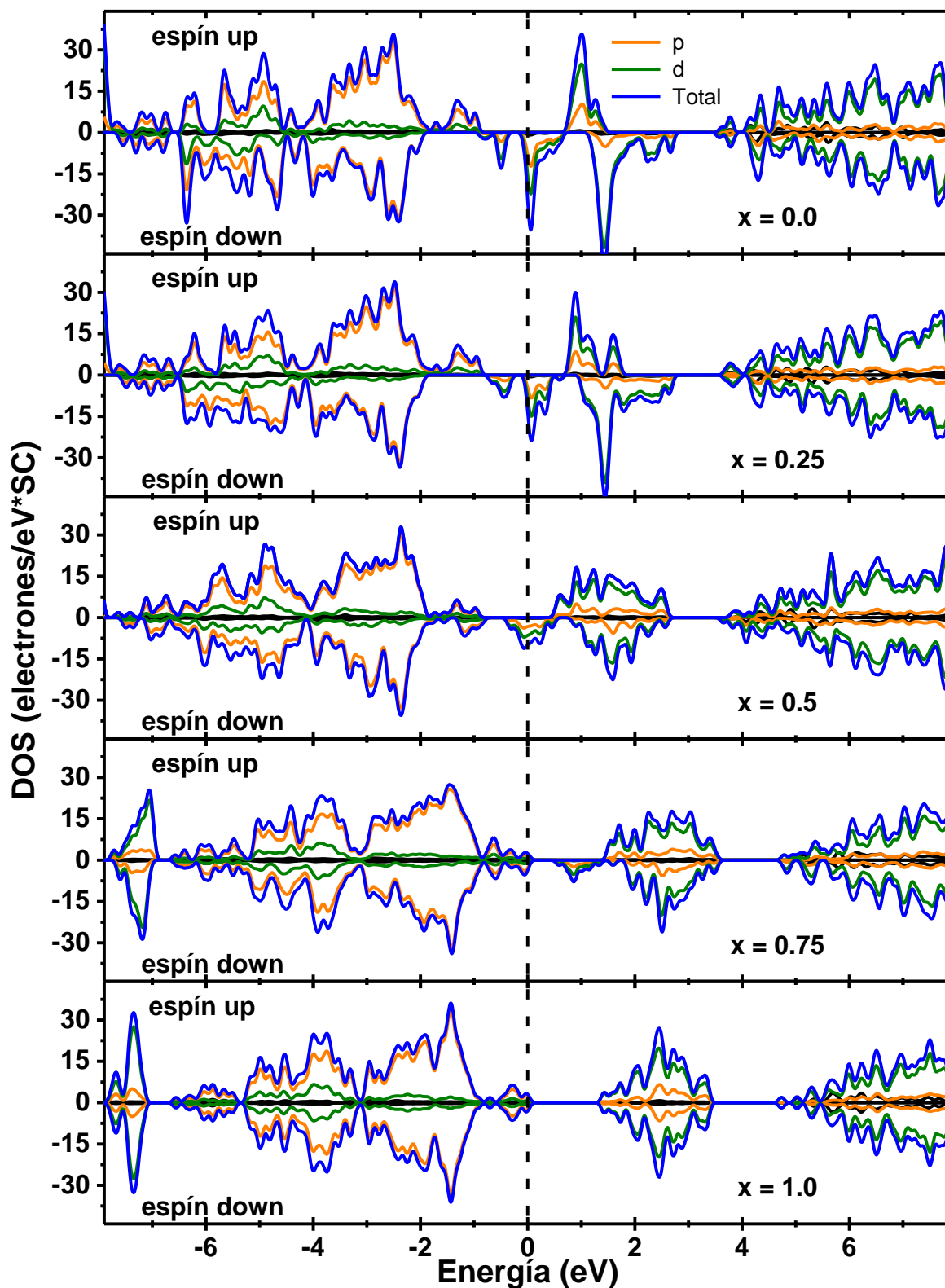


Figura 4.3.2. DOS y PDOS electrónicos por canal de espín para el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ por supercelda (SC).

Este intervalo de energías a su vez se puede estudiar en tres subintervalos de energía que resultan evidentes en los resultados obtenidos, nombrados como izquierdo, central y derecho.

El intervalo de energías derecho se encuentra totalmente en la banda de conducción (BC), con estados en energías mayores a 4 eV para todas las composiciones. En este intervalo predominan los orbitales **d** y en menor proporción los **p**. Presentan una distribución casi simétrica respecto a los canales de espín y muy similar en su forma, con un corrimiento a energías mayores conforme aumenta el contenido de Nb en el compuesto, sobre todo para las composiciones con $x > 0.5$. Por otro lado, el intervalo de energía izquierdo, dentro de los estados de la BV, se define en el intervalo de energías que va de -8 a -2 eV para las composiciones con contenido de Nb $x < 0.75$, y de -8 a casi -1 eV para $x = 0.75$ y 1.0. En este intervalo, la simetría de la PDOS por canal de espín aumenta conforme se incrementa el contenido de Nb en el compuesto, además de que los estados se aproximan más a la E_F para $x = 0.75$ y 1.0.

Contrario a lo que ocurre en el intervalo de energías derecho, el izquierdo está compuesto principalmente por estados **p**, en tanto que se tiene una menor contribución de orbitales **d**. El intervalo de energía central es el que más cambia y al que se le estaría atribuyendo las propiedades electrónicas de las diferentes composiciones, ya que es en este intervalo en el que aprecian cambios asociados al comportamiento electrónico en el compuesto $Sr_2FeMo_{1-x}Nb_xO_6$ por estar más próximos a la E_F . En esta región, los estados en energías negativas están compuestos principalmente de orbitales **p** en el intervalo de -2 hasta

aproximadamente -1.0 eV para las composiciones $x=0.0$, 0.25 y 0.5, y hasta 0 eV para $x=0.75$ y 0.1, de manera similar a lo que sucede en el intervalo izquierdo. Posteriormente en el intervalo de energía central, la aportación de estados cambia a ser mayoritariamente de los orbitales **d**, incluso en las energías negativas para $x=0.0$, 0.25 y 0.5. También se aprecia el cruce de estados en el canal de espín down característico para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, después estos estados disminuyen para $x=0.25$ y más aún para $x=0.5$, mientras los estados en el intervalo de ~ 0.8 a 2.5 eV comienzan a hacerse más simétricos conforme aumenta la cantidad de Nb en los compuestos. Para cuando la concentración de Nb es de 0.75, los estados que atraviesan la E_F se desplazan a mayores energías, creándose una brecha de energía (gap) de ~ 0.7 eV entorno a la E_F . Finalmente, para $x=1.0$ el gap aumenta hasta ~ 1.4 eV y la PDOS es totalmente simétrica.

Para tener un mejor entendimiento del origen de las propiedades electrónicas del $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, se calcularon las PDOS por elemento en cada composición. La figura 4.3.3 muestra un comportamiento similar para el Sr en ambos canales de espín, aportando estados considerables para energías mayores a 4 eV y prácticamente nulos en las energías restantes. El Fe aporta estados **d** considerables en la E_F para $x=0.0$, después para las concentraciones restantes el aporte es escaso y nulo para $x>0.5$. Los estados en la BC del Fe que están en el canal de espín down comienzan a aparearse para $x>0.25$, hasta el punto en que al estar totalmente apareados se encuentran en una disposición simétrica con respecto a los canales de espín para $x=1.0$. Respecto al Nb, son los orbitales **d** los estados que aporta en torno a la E_F , y como era de esperarse, los estados van incrementando conforme

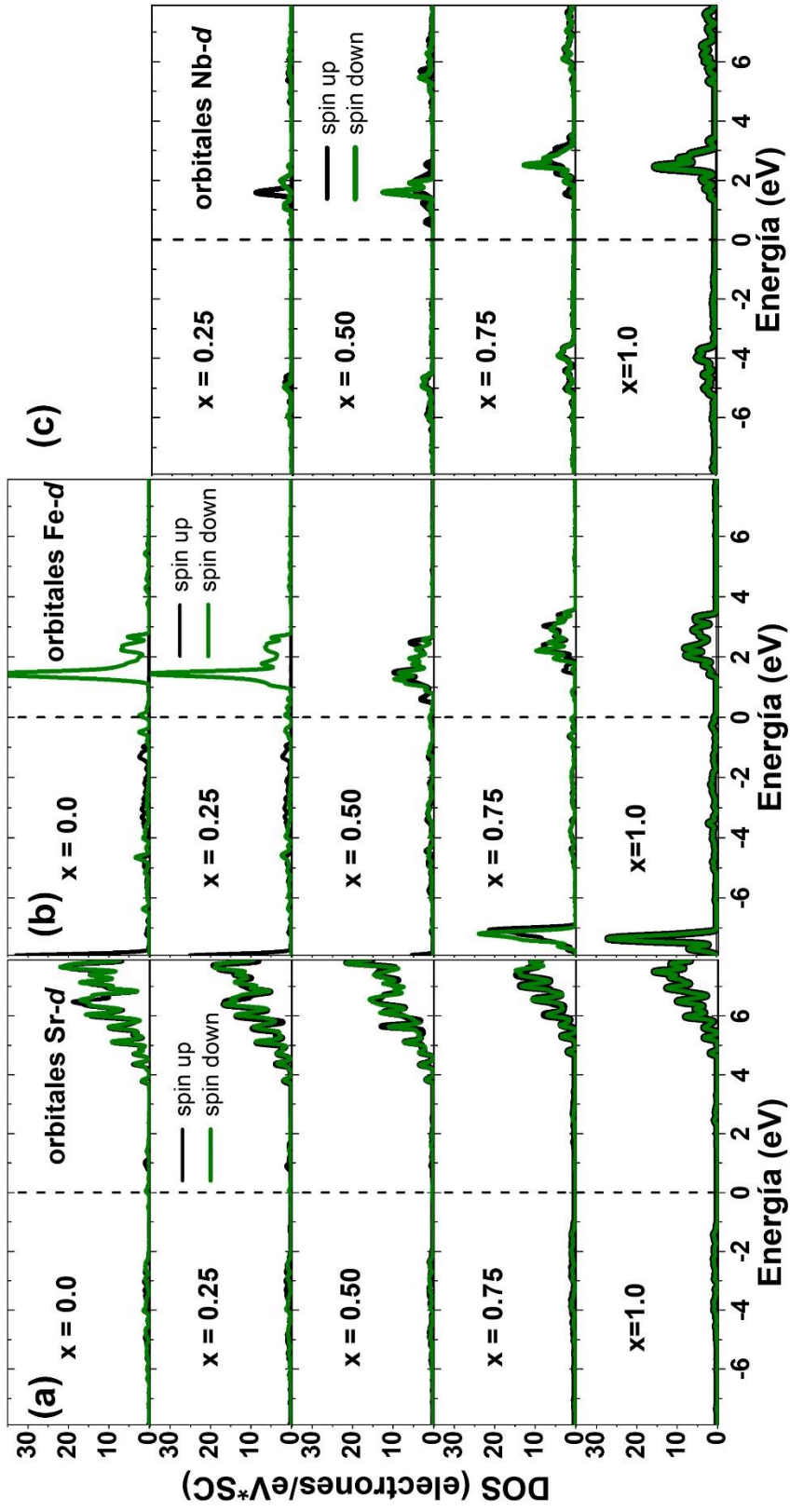


Figura 4.3.3. PDOS electrónicos por canal de espín para el Sr, Fe y Nb en el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

aumenta la cantidad de Nb presente en los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Es notable que en ninguna concentración aporta estados cerca a la E_F , solamente en la concentración de $x=0.5$ es donde comienza a haber estados en la BC en ~ 0.6 eV. De forma similar al Fe, los estados espín up y down se van apareando conforme aumenta la cantidad de Nb en los compuestos hasta el punto en que están totalmente apareados y por lo tanto totalmente simétricos para $x=1.0$. Además, los estados aportados por el Nb se desplazan a energías ligeramente mayores para $x>0.5$ eV.

La figura 4.3.4 muestra las PDOS para el O y Mo, que junto los del Fe, son los elementos que aportan al intervalo de energía central. Los estados **p** del O se desplazan a energías mayores conforme aumenta la cantidad de Nb en el material. También se encuentra que los estados se van apareando conforme aumenta la cantidad de Nb en el compuesto, además de que los estados **p** del oxígeno están en todos los intervalos de energía mostrados, aunque en una cantidad pequeña para el intervalo derecho de energías. Respecto al Mo, es este el elemento que más estados **d** aporta y que atraviesan la E_F para $x=0.0, 0.25$ y 0.5 en el canal de espín down, pero lo más destacable es que nunca se aparean sus electrones en ningún intervalo de energía ni en ninguna composición, aunque sí van disminuyendo como era de esperarse. El desapareamiento del Mo podría deberse al electrón itinerante del Mo al estar como Mo^{6+} y Mo^{5+} en las diferentes composiciones, como se ha confirmado por XPS y Mössbauer en la sección 4.2. Es evidente el traslape de los

estados **d** del Fe y Mo con los **p** del O en el intervalo central de energía, mostrando el enlace existente entre ellos.

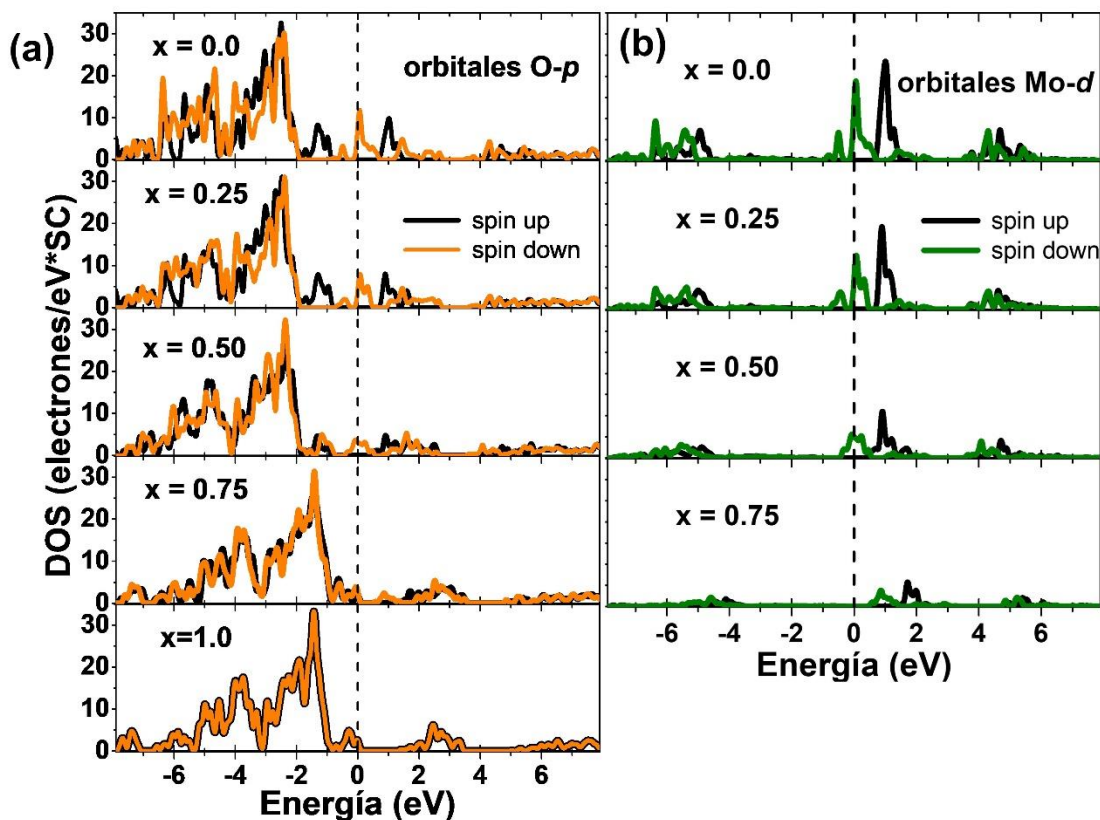


Figura 4.3.4. PDOS electrónicos del O y Mo del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

Debido al desapareamiento encontrado en los metales de transición, se calcularon los momentos magnéticos a través del análisis de población en la teoría de Mulliken, estableciendo las configuraciones magnéticas de acuerdo con los valores de $2 * \text{ISD}$ y $2 * \text{I|SD|}$ [85] como se muestra en la tabla 4.3.2 y se representa esquemáticamente en la figura 4.3.5. Es evidente que el Fe es el que proporciona los momentos magnéticos mayores en todas las composiciones, los cuales siempre tienen una magnitud cercana a los $4.2 \mu_B$ independientemente del canal de espín

en el que se oriente el Fe. Este valor del MM se encuentra entre lo reportado de 3.37 y 5.92 μ_B para la configuración de bajo y alto espín, respectivamente para el Fe^{3+} . El MM de 4.2 μ_B concuerda con lo ya reportado en la literatura, aunque para el Sr_2FeNbO_6 éste se encuentra por debajo de los 5.59 μ_B reportado por Tezuka *et al.* [80]. Las concentraciones en menor proporción de Nb ($x=0.0$ y 0.25) se configuran FM, en tanto que para $x=0.5$ y 0.75 el comportamiento tiende a ser AFM y totalmente AFM para $x=1.0$. Estos comportamientos magnéticos concuerdan con lo reportado por Zhao *et al.* [29], aunque difieren con lo reportado por Park *et al.* [28], quienes publicaron que $x=0.5$ debería tener un comportamiento FM.

Tabla 4.3.2. Momento magnético (MM) del Fe (μ_B), Mo y Nb (●) para las diferentes composiciones del $Sr_2FeMo_{1-x}Nb_xO_6$ en función de sus posiciones fraccionales respecto al parámetro de red c. También se muestra la configuración magnética (CM) después de la optimización geométrica respecto a la definición de 2* ISD y 2* |ISD|.

Contenido de Nb	Fe	Fe	Fe	Fe	Mo/Nb	Mo/Nb	Mo/Nb	Mo/Nb
	Posición fraccional respecto al parámetro de red c							
	0	1/4	1/2	3/4	0	1/4	1/2	3/4
x=0.0	4.17	4.17	4.17	4.17	-0.83	-0.83	-0.83	-0.82
x=0.25	4.18	4.16	4.18	4.25	-0.75	-0.90	-0.75	0.06●
x=0.5	4.20	-4.27	4.20	-4.27	-0.85	-0.10●	-0.85	-0.10●
x=0.75	4.24	-4.26	4.24	-4.26	-0.82	-0.06●	-0.06●	-0.06●
x=1.0	4.28	-4.28	4.28	-4.28	0.04●	-0.04●	0.04●	-0.04●
		2* ISD		2* ISD 	CM			
x=0.0		16		22.17	FM			
x=0.25		17		21.48	FM			
x=0.5		-2		21.19	AFM			
x=0.75		-1		20.19	AFM			
x=1.0		-1.6×10^{-13}		19.70	AFM			

Los valores de MM identificados en el Nb son considerablemente pequeños, y por lo tanto se pueden despreciar, sin embargo, los MM del Mo tienen una

magnitud cercana a $0.8 \mu_B$ en la dirección de espín down. Cabe destacar que el momento magnético del Fe es el que se cambia de FM a AFM conforme el Mo disminuye en el compuesto, evidenciando la directa relación que hay entre estos metales de transición en el $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Además, las configuraciones estudiadas que reproducen los parámetros de red y el comportamiento electrónico como magnético, muestran que el Nb se sitúa en disposición de columna paralela a la dirección [001] (fig. 4.3.5), en forma similar como Carvajal *et al.* reportara para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ [102]. Aunque quizás esto sea un efecto de la dirección en la que se creció la superestructura en donde sólo se estudiaron los casos en que el Nb sustituye al Mo, no obstante, los resultados obtenidos son congruentes con lo reportado experimentalmente.

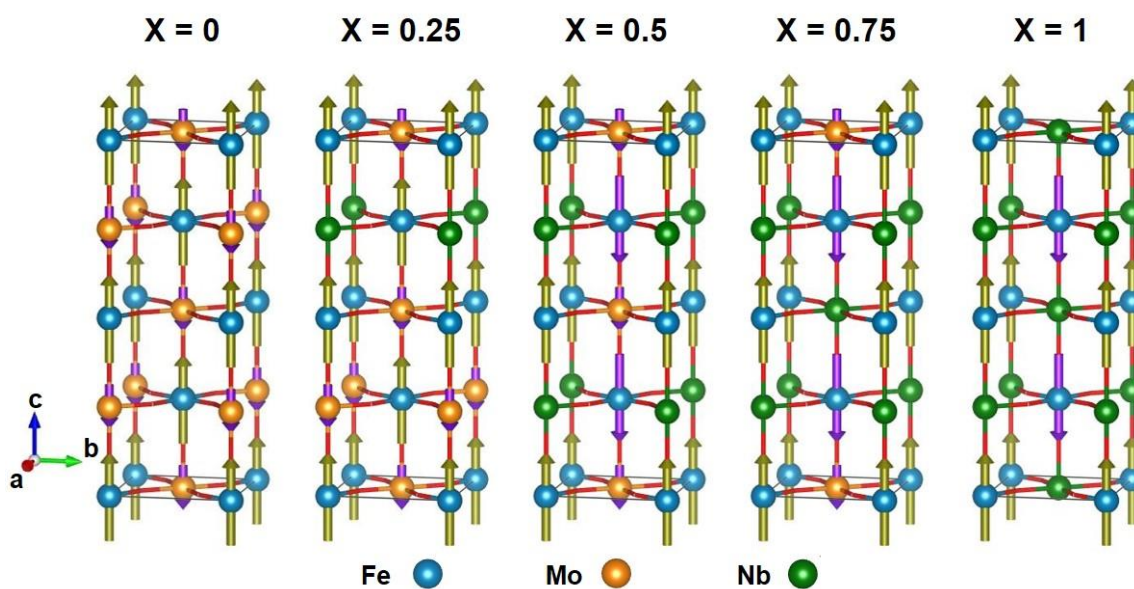


Figura 4.3.5. Configuración magnética final para cada composición del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Las flechas indican el MM calculado en los metales de transición esquemáticamente. No se muestran los átomos de estroncio y de oxígeno para una mejor visualización.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de los compuestos tipo doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ con $x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 . En función de los objetivos planteados y análisis de los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente.

A partir de resultados experimentales:

- A través del refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, los patrones de difracción de rayos X de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ se refinaron considerando una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/m$.
- Se identificó un incremento en los parámetros de red conforme se incrementa la cantidad de Nb (x) en los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.
- Para $x < 0.8$ los patrones de difracción presentan la reflexión con índices de Miller (101) a $2\theta \approx 19^\circ$ correspondiente al ordenamiento de los cationes Fe y Mo/Nb.
- Mediante un proceso de indexación realizado sobre micrografías de HRTEM se confirmó la estructura tetragonal de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, cálculos teóricos respaldan este resultado.
- Mediante estudios de XPS se identificó valencia mixta en el Fe: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y en el Mo: $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$. El contenido de Fe^{3+} se incrementa

conforme aumenta la cantidad de Nb en los compuestos. En todos los casos se identificó únicamente la valencia de Nb⁵⁺.

➤ Mediciones de espectroscopia Mössbauer confirman la presencia de la valencia mixta Fe²⁺/ Fe³⁺ observada por estudios de XPS.

De los cálculos teóricos:

➤ Implementando la corrección de Hubbard en LDA se define la estructura tetragonal con grupo espacial I4/m para los compuestos Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆, congruente con los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo.

➤ Se obtiene un comportamiento HM y FM característico del Sr₂FeMoO₆, así como uno semiconductor y AFM del Sr₂FeNbO₆.

➤ Las PDOS calculadas por elemento, así como el cálculo de análisis de población indican que la conducción electrónica en los compuestos Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆ está directamente relacionado con la presencia de Mo debido al electrón extra que aporta en comparación con el Nb.

➤ Para concentraciones de Nb con x>0.5; el comportamiento cambia a semiconductor.

➤ El Fe gobierna las propiedades magnéticas en los compuestos estudiados al proporcionar un momento magnético alrededor de 4.2μ_B.

➤ Finalmente, el Nb se va posicionando en columnas paralelas a la dirección [001] conforme aumenta la cantidad presente en los compuestos Sr₂FeMo_{1-x}Nb_xO₆.

Apéndice A

La imagen A.1 muestra los refinamientos de los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Los datos de los refinamientos se presentan en la tabla 4.1.1.

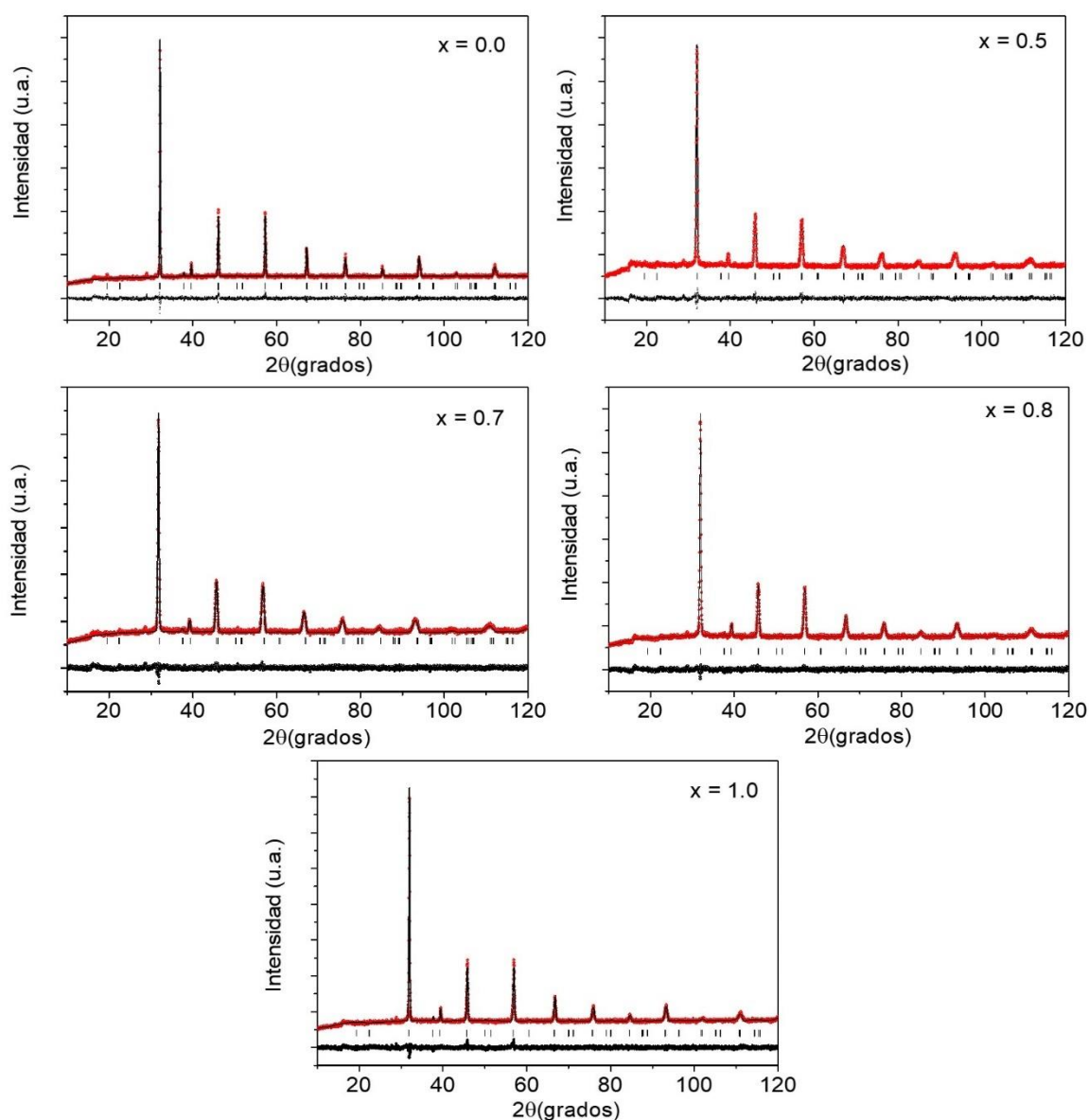


Figura A.1 Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a los diferentes compuestos $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción experimental mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro en la parte inferior. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg del grupo espacial $I4/m$.

Referencias

- [1] Advanced approaches and applications of energy footprints toward the promotion of global sustainability, *Appl. Energy* **261**, 114414 (2020).
- [2] A review of recent developments in renewable and sustainable energy systems: Key challenges and future perspective, *Renew. Sustainable Ener. Rev.* **119**, 109418 (2019).
- [3] Centi, G. and Perathoner, S., *Catalysis Today* **342**, 4 (2020).
- [4] Ubic, R. *et al.* *J. Alloy. and Compd.* **448**, 374 (2009).
- [5] Ji, W. *et al.* *J. Phys.: Appl. Phys.* **46**, 015001 (2013).
- [6] Kobayashi, K., *et al.*, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [7] Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cell*, Springer, 1-16 (2009).
- [8] Saha-Dasgupta, T. and Sarma, D., *Phys. Rev. B* **64**, 064408-1 (2001).
- [9] Divya, K. y Ostergaard J., *Electr. Pow. Syst. Res.* **79**, 511 (2009).
- [10] Kobayashi, K.-I., *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater* **218**, 17 (2000).
- [11] Pilo, J., *et al.*, *Physica B* **455**, 103 (2014).
- [12] Muñoz-García, A., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6826 (2012).
- [13] Bardeli, F., *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **26**, 226 (2006).
- [14] Muñoz-García, A., *et al.*, *Chem. Mater.* **23**, 4525 (2011).
- [15] Shein, I., *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids.* **67**, 1436 (2006).
- [16] Adler, P., *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 094451-1 (2006).
- [17] <https://www.greenspec.co.uk/building-design/fuel-cells>
- [18] <https://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/SpinFET.html>
- [19] Leiw, M., *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **260**, 1 (2013).
- [20] Gao, H., *et al.*, *Mater. Res. Soc.* **1119**, 1 (2009).
- [21] Borse, P., *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.* **64**, 295 (2014).
- [22] Paul, A., *et al.*, *Inor. Chem.* **52** (11), 6713 (2013).
- [23] Retuerto M., *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13616 (2010).
- [24] Yan, Z., *et al.*, *Chin. Phys. B* **25**, 058102-1 (2016).
- [25] Muñoz-García, A., *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6250 (2013).
- [26] Suthirakun, S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8374 (2014).

- [27] Walker, E., *et al.*, J. Phys. Chem. C **118**, 23545 (2014).
- [28] Park, B., *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 035105-1 (2009).
- [29] Zhao, R., *et al.*, Mater. Sci. Eng. B **111**, 101 (2004).
- [30] Tomioka, Y., *et al.*, Phys. Rev. **61**, 422 (2000).
- [31] Balcells, L., *et al.*, App. Phys. Lett. **78**, 781 (2001).
- [32] Tsang-Tse, F. & Jung-Cheng, L., J. Mater. Sci. **40**, 683 (2005).
- [33] Zhang, L., *et al.*, J. Pow. Sour. **195**, 6356 (2010).
- [34] Hu, Y., *et al.*, Pow. Diffr. Supp. **25**, S17 (2010).
- [35] Mondragón, R., *et al.*, Int. Confer. Sint., 1 (2012).
- [36] Colis, S., *et al.*, J. App. Phys. **98**, 033905-1 (2005).
- [37] Shimada, T., *et al.*, Chem. Mater. **15**, 4494 (2003).
- [38] Sarma, D., *et al.*, Solid State Commun. **114**, 465 (2000).
- [39] Huang, Y., *et al.*, Chem. Mater. **16**, 4337 (2004).
- [40] Poddar, A., *et al.*, J. App. Phys. **106**, 073908 (2009).
- [41] Xiao, G., *et al.*, J. Pow. Sour. **195**, 8071 (2010).
- [42] Martínez-Coronado, R., *et al.*, J. Pow. Sour. **208**, 153 (2012).
- [43] Kimura, T., Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, InTech, capítulo 4 (2011).
- [44] Yang, J., *et al.*, J. Alloy. Compd. **508**, 301 (2010).
- [45] Fuoco, L., *et al.*, Chem. Mater. **23**, 5409 (2011).
- [46] Rosas, J.L., *et al.*, Mater. Today: Proc. **14**, 160 (2019).
- [47] Li, C., *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2635 (2005).
- [48] Ge, B., Ma, J., *et al.*, Electrochem. Acta **151**, 437 (2015).
- [49] Valenzuela, J., *et al.*, Physica B **455**, 10 (2014).
- [50] Calleja, A., *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. **31**, 121 (2011).
- [51] http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html
- [52] Giacovazzo, C., *et al.*, Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, 1-60 (1992).
- [53] Burns, G. and Glazer, A.M., Space groups for solid state scientists 3rd ed., Elsevier, 1-128 (1991).
- [54] McCusker, L., *et al.*, J. Appl. Cryst. **32**, 36 (1999).

- [55] Ramón García, Ma., Introducción al Método Rietveld, Centro de Investigación en Energía-UNAM, 6-33 (2007).
- [56] Lutterotti, M., *et al.*, Z Kristallogr. Suppl. **26**, 125 (2007).
- [57] Prin, J., *et al.*, Rev. Iberoam. Pol. **11**(1), 26 (2010).
- [58] Williams, D. and Carter, C., Transmission Electron Microscopy, Springer, 1-49 (2009).
- [59] Renau-Piqueras, J. and Faura, M., Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido, Centro de Investigación Hospital “La Fé”, 73-92.
- [60] Wagner, C., *et al.*, Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation and Physical Electronic Division, 1-27(1979).
- [61] Hohlneicher, G., and Gildenpfennig, A., Encyclopedia of physical science and technology, 3rd Edition, Elsevier, 57-90 (2003).
- [62] <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopía-de-fotoemision-de-rayos-x/>
- [63] Fontcuberta, J., Rev. Colom. Quim. **14**, 99-116 (1985).
- [64] Cranshaw, T., J. Phys. E: Sci. Instrum. **7**, 497 (1974).
- [65] Mössbauer, R., Hyperfine Interact. **126**, 1 (2000).
- [66] Cerón, Loayza, María Luisa, Capítulo II: Efecto Mössbauer, Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopía Mössbauer.
- [67] Marquina, Viviane and Gómez, Raúl, Espectroscopía Mössbauer, 1-12.
- [68] Koch, W. and Holthausen, M., A chemist guide to density functional theory, 2nd Edition, Wiley-VCH, 1-59 (2001).
- [69] Kohn, W. and Sham, L, J. Phys. Rev. **140**, 4A, A1133 (1965).
- [70] Sutton, Adrian P., Electronic Structure of Materials, Oxford Science Publications, 1-254 (2004).
- [71] Hohenberg, P. and Kohn, W., Phys. Rev. **136**, 3B, B864 (1964).
- [72] Perdew, J., MRS Bulletin **38**, 743 (2013).
- [73] Himmetoglu, B, *et al.*, Int. J. Quantum. Chem. **114**, 14 (2014).
- [74] Cococcioni, M., *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
- [75] Tao, S., Canales-Vázquez, J. and Irvine, J.T.S., Chem. Mater. **16**, 2309 (2004).
- [76] Jeong, E.D., *et al.*, J. Ceram. Process. Res. **13** (3), 305 (2012).

- [77] Xia, T., *et al.*, J. Alloy. Compd. **422**, 264 (2006).
- [78] Phatungthane, T. and Rujijanagul, G., Ferroelectrics **454**, 23 (2013).
- [79] Gibb, T.C., J. Mater. Chem. **3** (5), 441 (1993).
- [80] Tezuka, K., *et al.*, J. Solid. State. Chem. **154**, 591 (2000).
- [81] Kashima, N., *et al.*, Appl. Phys. A **74**, S805 (2002).
- [82] Lufaso, M.W., *et al.*, J. Phys.: Condes. Mat. **18**, 8761 (2006).
- [83] Hotta, T., *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 9 (1999).
- [84] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett. **77** (18), 3865 (1996).
- [85] Goldsby, J., *et al.*, J. Mater., 1 (2015).
- [86] Ceperley, D. and Alder, B., Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [87] Perdew, J. and Zunger, A., Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [88] Cha, Y.J., *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **65** (4), 520 (2014).
- [89] Denton, A. and Ashcroft, N., Phys. Rev. A **43** (6), 3161 (1991).
- [90] Shannon, R.D., Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [91] Brown, I. and Altermat, D., Acta Cryst. **B41**, 244 (1985).
- [92] Chen, W.-T., *et al.*, Dalton Trans. **42**, 10116 (2013).
- [93] Yamada, I. *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 7032 (2008).
- [94] Jalili, H., *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 174427-1 (2009).
- [95] Rutkowski, M., *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **28**(5), 1240 (2010).
- [96] NIST X-ray Photoelectron spectroscopy database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012). <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [97] Li, X., *et al.*, Appl. Surf. Sci. **480**, 262 (2019).
- [98] Sakuma, H., *et al.*, J. Magn. Soc. Japan. **25**, 731 (2001).
- [99] Algarabel, P., *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 1089 (2001).
- [100] Xiong, Y., *et al.*, J. Mol. Catal. A-Chem. **155**, 59 (2000).
- [101] Tarantino S. C., *et al.*, Acta Cryst. **B61**, 250 (2005).
- [102] Carvajal, E., *et al.*, Rev. Mex. Fis. S **58** (2), 171 (2012).

Trabajos presentados en congresos

1. Theoretical study of the electronic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.
J. L. Rosas, J. M. Cervantes, J. A. León-Flores, M. Romero, J. A. Arenas, E. Verdín, E. Carvajal, y R. Escamilla.
5th International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials
Oludeniz, Turquía, **2019**.
2. Comparative study of the crystal and electronic structures of the $\text{Sr}_2\text{SeMoO}_6$ compound obtained by the molten salts and solid state reaction methods.
J. L. Rosas, J. A. León-Flores, M. Romero, R. Escamilla, E. Carvajal y L Huerta.
XXVIII International Materials Research Congress 2019
Cacún, México, **2019**.
3. Crystal structure and mechanical properties of $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ under high pressure.
Eliel Carvajal, **José L. Rosas**, José M. Cervantes, Jesús A. León-Flores, Martín Romero y Raúl Escamilla.
XLV International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression
Montreal, Canada, **2019**.
4. $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ Electronic structure, a first principles study.
J. L. Rosas, J. M. Cervantes, J. A. León-Flores, M. Romero, J. A. Arenas, E. Carvajal y R. Escamilla.
2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society
Niza, Francia, **2019**.
5. First principles study of structural and electronic properties of $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ under high pressure.
J. L. Rosas, J. M. Cervantes, J. A. León-Flores, M. Romero, E. Carvajal y R. Escamilla.
2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society
Niza, Francia, **2019**.
6. First principles study of the electronic properties of the polymorphic of the polymorphic compound $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$.
Rosás J. L., León-Flores J. A., Cervantes J. M., Romero M., Arenas J. A., Carvajal E. y Escamilla R.
XLV International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression
Santiago de Chile, Chile, **2018**.

7. Crystal structure and electronic properties of the double perovskites Sr_2FeMO_6 (M=Mo, Nb and W), synthesized by the molten salt method, and the first principles calculations related.
J. L. Rosas, J. A. León-Flores, R. Escamilla, M. Romero, L Huerta, J. A. Arenas y E. Carvajal.
XXVII International Materials Research Congress 2018
Cacún, México, **2018**.
8. Study of the crystalline structure of double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ obtained by the molten salts method.
Rosas Huerta J. L., León-Flores J. A., Romero Martínez M., Escamilla Guerrero R., Carvajal Quiroz E.
XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics
Bariloche, Argentina, **2018**.
9. X-ray photoelectron spectroscopy studies and first principles calculations of SrFeO_{3-x} perovskite synthesized by the molten salts method.
J. L. Rosas, Jesús A. León F., J. Pilo, R. Escamilla, M. Romero, L. Huerta y E. Carvajal.
XXVI International Materials Research Congress 2017
Cacún, México, **2017**.

Trabajos publicados

1. *LDA+U study of the electronic and magnetic properties of the $Sr_2FeMo_{1-x}Nb_xO_6$ compound.* **J. L. Rosas**, J. León-Flores, R. Escamilla, J. M. Cervantes, E. Carvajal, E. Verdín y M. Romero. *Materials Today Communications* (**En revisión**).
2. *Effect of partial substitution of iron by tungsten on the crystal structure and electronic properties of WB_3 .* J. León-Flores, **J. L. Rosas**, M. Romero, J. L. Pérez-Mazariego, R. Gómez, J. Arenas-Alatorre y R. Escamilla. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. (**2020**).
3. *DFT study on the electronic and magnetic properties of the Sr_2FeNbO_6 compound.* **José Luis Rosas**, José Miguel Cervantes, Jesús León-Flores, Eliel Carvajal, Jesús Ángel Arenas, Martín Romero y Raúl Escamilla. *Materials Today Communications* (**2020**).
4. *Ab Initio study of the crystal structure and the elastic properties of the $Mo_{0.85}Nb_{0.15}B_3$ compound under pressure.* Jesús León-Flores, Martín Romero, **José Luis Rosas-Huerta**, y Raúl Escamilla. *MRS Advances* (**2019**).
5. *First-principles calculations of the structural, elastic, vibrational and electronic properties of YB_6 compound under pressure.* Martín Romero, Adriana Benitez-Rico, Eugenia Paola Arévalo-López, Raúl Wayne Gómez, María Luisa Marquina **José Luis Rosas** y Raúl Escamilla. *The European Physical Journal B* (**2019**).
6. *Ab initio study of structural, elastic, and electronic properties of $Mo_3:46B_{12}$ under high pressure.* Jesús León-Flores, Martín Romero, **José Luis Rosas**, y Raúl Escamilla. *The European Physical Journal B* (**2019**).
7. *Crystalline Structure Study of Double Perovskites $Sr_2FeNb_{1-x}Mo_xO_6$ Synthesized by the Molten Salts Method.* **José Luis Rosas**, Jesús León-Flores, Martín Romero, Jesús Ángel Arenas, Eliel Carvajal y Raúl Escamilla. *Materials Today Proceedings* (**2019**).

LDA+U study of the electronic and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ compound

J. L. Rosas¹, J. León-Flores¹, R. Escamilla¹, J. M. Cervantes², E. Carvajal², E. Verdín³, and M. Romero⁴

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-360, Ciudad de México, 04510, México

² Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-Culhuacán, Instituto Politécnico Nacional. Av. Santa Ana 1000, Ciudad de México, 04440, México

³ Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, 83000, México

⁴ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-399, Ciudad de México, 04510, México

Abstract

Due to the great potential shown by the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound for applications in spintronic devices and solid oxide fuel cells, the interest for modulating its physical properties through total or partial chemical substitutions has increased. In this work, a theoretical study about the electronic and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ (SFMNxO) with $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75,$ and 1.0 solid solution, was carried out in the Density Functional Theory framework with the LDA+U correction. Computational calculations results show that iron dominates the magnetic properties of the SFMNxO; in this scheme, the magnetic moments are aligned ferromagnetically for $x < 0.5$ and antiferromagnetically for $x \geq 0.5$. In addition, the Mo content in the solid solution is the prepondering factor for achieving a conductor or semiconductor material due to the extra electron it provides.

Keywords: LDA+U calculations; $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ compounds; Electronic and magnetic properties; DOS

1. Introduction

The crystal structure of double perovskite-type compounds are described by $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$ formula, where the A and B elements are cations while the X element is an anion. One of the most representative of this kind of compound is the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO). SFMO has received full attention from the scientific community since Kobayashi *et al.* reported colossal magnetoresistance, half-metallic (HM), and ferromagnetic (FM) behavior with a Curie temperature (T_c) above 400 K [1]. Since then, many theoretical, experimental, and theoretical-experimental works have been reported for bulk [2-12] and thin films [13-15]. The particular combination of physical properties shown by SFMO makes it useful for potential application in information storage devices, solid oxide fuel cells (SOFCs) and reversible fuel cells; the latter last for electricity and hydrogen generation, respectively [16, 17]. As a consequence of the high miscibility of transition metals it is possible to modulate the physical properties, making a partial or total chemical substitution in the SFMO structure. Linden *et al.* reported a transition from HM and FM to the semiconductor and antiferromagnetic (AFM) state when W or Ta replace Mo in SFMO, 10% substitution of W or 20% of Ta promotes an increment over the saturation magnetization up to $3.8 \mu_B$ and decreasing as W or Ta increase [18]. On the other hand, some double isostructural perovskites as $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ [19, 20], $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrIrO}_6$, and $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ [21] have been reported with similar properties to SFMO compound. In the same way, A_2FeMoO_6 compounds with $A = \text{Sn}$ and Pb [22] as well as $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ compound [23] are expected



Effect of partial substitution of iron by tungsten on the crystal structure and electronic properties of WB_3

J. León-Flores^{a,*}, J. Rosas-Huerta^a, M. Romero^b, J.L. Pérez-Mazariego^b, R. Gómez^b, J. A. Arenas-Alatorre^c, R. Escamilla^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Ciudad de México, 04510, Mexico

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-399, Ciudad de México, 04510, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, Ciudad de México, 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Tungsten triboride
X ray diffraction
X ray photoelectron spectroscopy
Mössbauer spectroscopy
Density functional theory

ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $W_{1-x}Fe_xB_3$ ($x = 0.00, 0.15$) were synthesized by the first time by arc melting. The effect of the chemical pressure due to the substitution of tungsten by iron atoms on the crystal structure and electronic properties were studied by X-ray diffraction, electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and Density Functional Theory calculations. Rietveld refinement analysis indicate the presence of transition metal vacancies in the structure. The Mössbauer spectroscopy shows the presence of two non-equivalent crystallographic sites with different chemical environments, which are symptomatic of a charge density redistribution for one of the two iron sites and suggesting a vacancies formation mechanism. X-ray photoelectron spectroscopy and Density Functional Theory calculations show a similar density charge behavior for the tungsten atoms. Finally, an increment of electronic states at the Fermi level was predicted due to the partial iron substitution in the highest boride of tungsten.

1. Introduction

Diamond and cubic boron nitride (cBN) are the hardest materials with a Vickers hardness around 90 GPa and 60 GPa, respectively. The high price of natural diamond, and difficulties associated with its extraction, together with the fact that carbon goes into solution when machining ferrous metals, are linked to the limited diamond application into the industry. For this reason, a method to produce synthetic materials was developed to find similar hardness and capabilities that could replace diamond, being cubic boron nitride one of the most promising materials [1]. Nevertheless, the extreme synthesis conditions for cBN (high temperature and high-pressure environments) made its production quite expensive, restricting its scalable industrial application. Consequently, in recent years, investigation searching for high hardness new materials has taken place.

It has been established that, in this new kind of compounds, directional covalent bonds are required to support both elastic and plastic deformations, although some small metallic or ionic bonding character is tolerable. Under this approach, light elements like nitrogen, boron, carbon, or even oxygen may combine with transition metals, to modify

the mechanical properties [2,3]. Several materials with high hardness have been obtained, some of them synthesized under extreme conditions while some others were obtained by conventional methods; for example: tungsten carbide (WC - experimental), Rhenium diboride (ReB_2 - experimental), Osmium diboride (OsB_2 - experimental), iron tetraboride (FeB_4 - experimental), manganese tetraboride (MnB_4 - experimental), tungsten triboride (WB_3 - experimental). Also, some high hardness materials have been predicted by means of theoretical calculations as for example: tantalum tetraboride (TaB_4 - theoretical) and zirconium triboride (ZrB_3 - theoretical) [4–12]. In addition to tungsten carbide, the tungsten triboride compound (WB_3) has been one of the most studied compounds due to the relatively simple synthesis method at ambient pressure conditions, compared with other hard materials synthesis. Moreover, the mechanical properties of the mentioned compound, such as the Bulk modulus ($B = 339 - 315$ GPa), Shear modulus ($G = 266 - 126$ GPa) and Vickers hardness ($H_v = 43 - 25$ GPa) [13–15] are in the range of those reported values for WC ($B = 439$ GPa, $G = 282$ GPa, $H_v = 26$ GPa) [16–18], which actually is one of the most explored and exploited material based on a light atom and a transition metal.

In the tungsten – boron binary composition, six different phases have

* Corresponding author.

E-mail address: jleon@ciencias.unam.mx (J. León-Flores).

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412026>

Received 6 September 2019; Received in revised form 21 December 2019; Accepted 20 January 2020

Available online 22 January 2020

0921-4526/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm

DFT study on the electronic and magnetic properties of the Sr₂FeNbO₆ compound

J.L. Rosas^{a,*}, J.M. Cervantes^b, J. León-Flores^a, E. Carvajal^b, J.A. Arenas^c, M. Romero^d, R. Escamilla^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Ciudad de México, 04510, Mexico

^b Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-Culhuacán, Instituto Politécnico Nacional, Av. Santa Ana 1000, Ciudad de México, 04430, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, Ciudad de México, 04510, Mexico

^d Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-399, Ciudad de México, 04510, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

DFT calculations
Sr₂FeNbO₆
Electronic and magnetic properties
DOS
Band structures

ABSTRACT

The Sr₂FeNbO₆ (SFNO) compound is a material with potential applications to be used as an electrode in solid oxide fuel cells, as well as a photocatalyst material for hydrogen generation. However, there is much controversy on the crystal structure related to this compound. Establishing a crystal structure that correctly describes the electronic and magnetic properties presented by this compound is important to understand the origin of its properties. Theoretical DFT calculations were performed on the cubic, tetragonal, and orthorhombic structure based on the generalized gradient approximation (GGA) and the corrected local density of Hubbard approximation (LDA + U). Our results reveal that the orthorhombic and tetragonal structures are suitable models for reproducing an A-type AFM arrangement and an indirect energy band gap for SFNO in agreement with the reported experimental results if U_{Fe} = 10 and 9 eV are used respectively. Meanwhile, the cubic structure does not reproduce the SFNO properties since this modeled structure exhibits a metallic and ferromagnetic behavior.

1. Introduction

Double perovskite-type compounds are described by the general formula T₂MM'O₆, where T cations are located at the center of a cube and cations M and M' are at the corners; the latter is coordinated with six oxygen atoms located at the middles of the edges, thereby an octahedral arrangement around cations M and M' is presented. The T cations are divalent or trivalent elements, while cations M and M' are transition metals. Two attributes enable the double perovskite compounds' symmetry to be changed: the nature of the chemical elements and the ordered-disordered arrangement. These features enable modifications of the physical properties and, thus, render these compounds suitable for a wide range of specific applications [1,2]. There is a large number of applications about double perovskite-type compounds due to the great versatility of substitution of the elements present in the structure. The Sr₂SnFeO₆ [3], Sr₂MnTaO₆ [4], Ba₂ZnOsO₆ [5], and Ba₂MgOsO₆ [6] have a half-metallic ferromagnetic behavior; therefore, these are proposed in the use of spintronic devices. The Sr₂HoNbO₆ compound has been proposed as a thermoelectric material [7], while perovskite Ba₂InTaO₆ has recently been reported as a material for the manufacture of super hard materials [8]. Another very interesting

double perovskite is the Sr₂FeNbO₆ (SFNO) compound because it behaves as a semiconductor and antiferromagnetic (AFM) material with a Néel temperature of ~35 K [9] and energy band gap of ~2 eV. Therefore, the SFNO compound could be an excellent candidate for acting as a cathode in solid oxide fuel cells (SOFCs) [10–13]. According to experimental reports, SFNO could perform well as a photocatalyst material because it reacts to the visible spectrum [1,14–16], and its performance could be improved by incorporating Ti instead of Fe [17]. Moreover, SFNO has excellent potential to be used in dielectric applications [18]. SFNO could be changed to a ferromagnetic (FM) and half-metallic material by substituting Nb for Mo [19–21]. Recently, SFNO synthesis via the molten salts method was reported with reduced calcination time and temperature (six hours at 900 °C), which contrasts with conventional solid-state methods [22]. Therefore, the SFNO compound is an interesting compound to be studied theoretically since, to our knowledge, there are no reports about it. Experimental studies do not define a single crystalline structure for this compound, which makes it difficult to understand the properties of SFNO: Neutron diffraction studies have identified orthorhombic [23] and tetragonal [24] structures; however, details on the structure are subject to controversy and debate in the literature [11–15,18,22–27]. Some researchers have

* Corresponding author.

E-mail address: joseluis_rosas@comunidad.unam.mx (J.L. Rosas).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100844>

Received 13 July 2019; Received in revised form 23 November 2019; Accepted 12 December 2019

Available online 14 December 2019

2352-4928/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Ab Initio study of the crystal structure and the elastic properties of the $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ compound under pressure.

J. León-Flores¹, M. Romero², J. Rosas-Huerta¹, R. Escamilla¹.

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510.

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510.

ABSTRACT

The elastic constants, elastic modulus, anisotropy, Debye temperature, and sound velocity properties of $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ were investigated by first-principles calculations under pressure based on the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Employing the stress-strain method and the Voigt-Reuss-Hill approximations, were calculated the elastic properties of single and polycrystalline crystals; Bulk modulus (B), Young modulus (E), Poisson ratio (ν), Pugh ratio (G/B), Debye temperature and the Cauchy pressure terms. The calculated ν , Cauchy pressure, and Pugh ratio G/B values indicate that $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ shows a transition from brittle to ductile under pressure. Finally, the Density of States decreases as pressure increases.

INTRODUCTION

Molybdenum Triboride (MoB_3) has been recently studied because it is a potential hard material. As far as we know, there are few reports on the replacement of transition metals at the Mo sites in the MoB_3 compound. One of them related to the improvement of the hardness of the material through substitution group IV transition metals in the Mo sites with an enhancement of the hardness of the 15 percent approximately [1]. Moreover, it was reported that the Nb 15 percent substitution in the Mo sites induces superconductivity in the $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_3$ compound [2]. It is remarkable to notice that Simonson et al. in 2009 [2] denotes the MoB_3 compounds as MoB_4 since at

First-principles calculations of the structural, elastic, vibrational and electronic properties of YB_6 compound under pressure

M. Romero^{1,a}, A. Benitez-Rico², E.P. Arévalo-López¹, R.W. Gómez¹, M.L. Marquina¹, J.L. Rosas³, and R. Escamilla³

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-399, México CDMX 04510, Mexico

² GIDi Ingeniería de Procesos y Nuevos Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad La Salle, Benjamín Franklin 47, 06140 México CDMX, Mexico

³ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, México CDMX 04510, Mexico

Received 14 February 2019 / Received in final form 20 May 2019

Published online 17 July 2019

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2019

Abstract. In this paper, we report our theoretical prediction of a boron-rich binary compound, YB_6 , with $Pm\bar{3}m$ space group subjected to pressures from 0 to 50 GPa. Calculations of first principles are performed to investigate the elastic, vibrational and electronic structural properties using the Density Functional Theory (DFT) within the plane-wave pseudopotential method based on the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew-Wang (PW91). We discuss the structural stability based on elastic constants analysis (C_{ij}) obtained with static finite strain technique. Bulk (B_H), Shear (G_H) and Young's modulus (E_H) as well as Poisson's ratio (ν), were calculated with the Voigt-Reuss approximation derived from ideal polycrystalline aggregate. Other parameters such as Vickers Hardness (H_V), Pugh's ratio G_H/B_H , the speed of sound (v_m) and Debye temperature (θ_D) were given by elastic modules. We found that C_{11} and C_{12} elastic constants and elastic modulus monotonically increase while C_{44} decrease as a function of pressure; consequently, the structure is dynamically stable and ductile besides that hardness decreases under pressure. The phonon dispersion curves showed no imaginary phonon frequency in the entire Brillouin Zone (BZ) under pressure, showing stable $Pm\bar{3}m$ space group. Finally, the density of states (DOS) at the Fermi level decreases with increasing pressure, due to the decrease of the contribution of B 2-p states.

1 Introduction

Compounds based on rare earth can stabilize structures with large amounts of light elements due to their ability to take up interstitial positions, these elements at different concentration can modify the properties of material. This behavior attracts the interest of the scientific community since it can achieve specific properties depending on the amount of light non-metals present [1]. As a consequence there are a wide variety of applications, can be used in electron guns [2], thermal protectors due to their high optical absorption [3], coatings at high temperatures and supersonic vehicles resistant to wear [4,5].

Effect of light non-metals content on Y atoms has been widely studied, for example, first-principles calculations, Soto et al. studied the mechanical properties of YM_x where $M = B, C$ and N , and $0.0 \leq x \leq 1.0$. They reported an increase in Young's modulus of 87 GPa, 125 GPa and 160 GPa; for YB, YC, and YN, respectively. As a consequence, the Y–Y bond lengths with C remains constants

essentially; while, a slight increase or contracting in these bond lengths is observed when B or N is incorporated [6]. For YB_x with $x = 4.0$, Zhou et al. reported 427 GPa [5]. This fact suggests that the excess boron content increases E . However, Sekido et al. experimentally demonstrate that E decreases with excess boron from 432 GPa to 241 GPa for YB_4 and YB_6 , respectively [2].

Generally, transition metal (M) borides present superconductivity when the ratio boron and transition metal is ($B/M = 2-2.5$); however, atypical cases are observed when the ratio is higher, for example ($B/M \geq 6$) [7]. A strong line of research focuses on studying the properties of alkaline metal hexaborides under pressure since some of these compounds are super-hard materials. Yong-Khai et al. report that the bulk and shear modulus of CaB_6 increase and therefore, according to Pugh's ratio this hexaboride is ductile at higher pressures; while, at low pressures (< 2.2 GPa) is brittle. Moreover, under pressure, the anisotropy increases and a phase transition at 31 GPa is observed [8]. On the other hand, Li et al. study by first-principles calculations the BaB_6 under pressure reported a phase transition from $Pm\bar{3}m$ to $Cmmm$, $Cmmm$ to

^a e-mail: mromero@ciencias.unam.mx

Ab initio study of structural, elastic, and electronic properties of $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ under high pressure

J. León-Flores¹, M. Romero², J.L. Rosas¹, and R. Escamilla^{1,a}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Cd. Mex., México, C.P. 04510, Mexico

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-399, Cd. Mex., México, C.P. 04510, Mexico

Received 13 November 2018 / Received in final form 26 November 2018

Published online 4 February 2019

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2019

Abstract. First-principles calculations are performed to investigate the structural, elastic, and electronic properties of the $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ under pressure based on the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Wang (PW91). The initial results show that the optimized lattice parameters at a pressure of zero GPa are in good agreement with the experimental and other theoretical results. The effect of high pressure on the crystal structure reveals that the compression along the c-axis is stronger than along the a-axis. We find that the elastic constants, elastic modulus, hardness, and Debye temperature (θ_D) increase and the Grüneisen parameter (γ) decreases due to stiffening of the crystal structure under pressure. Consequently, the structure is mechanically stable, brittle, and elastically anisotropic. Finally, the density of states at Fermi level $N(E_F)$ decreases under pressure due to decreasing of the B 2p states.

1 Introduction

Metal borides have been widely studied due to their several physical properties and technological importance, such as low compressibility, high melting point, high hardness, and superconductivity [1–6]. First-principles calculations have predicted new physical properties, associated mainly with their structural stability, elastic, and electronic properties. However, of all the physical properties predicted, those related to hardness have been the most investigated, mainly motivated by their potential applications. For example, it has been shown that in the chromium borides, the hardness decreases in function of boron content $\text{CrB}_4 > \text{CrB}_2 > \text{CrB}$ [7]; nevertheless, in molybdenum borides exists an unexpected change in the hardness that might be related with structural stability [8].

It is known that the Mo–B phase diagram shows six distinct phases: α -MoB, β -MoB, Mo_2B , MoB_2 , Mo_2B_5 , and MoB_4 [9]. Recently, experimental and theoretical studies have been carried out on Mo_2B compound to show its stability and ultra-uncompressible behavior under high pressure [10].

A special case is the MoB_4 phase, which has a space group $\text{P}63/\text{mmc}$ (No 194) with $Z = 4$ [11]. The crystal structure can be represented as stacks of two-dimensional honeycomb B1 layers intercalated with Mo1, Mo2 layers,

and B2 atoms columns. At the center of each hexagon, there is a projection of Mo1, Mo2, and B2 atoms, like the WB_4 structure, see Figures 1a and 1b [12].

The stabilization of the tetraboride phase has generated much controversy. Recently, first-principles calculations in WB_4 and MoB_4 have yielded information about their structural stability, showing that the structural form could not be physically stable because it has positive formation energy and negative modes [13]. Moreover, it was shown that the MoB_4 structure is $Z = 4$ and MoB_3 is $Z = 1$. The main difference from MoB_4 to MoB_3 is related with the fact that MoB_3 crystal structure does not display B2 atoms columns [14], this structure forms a covalent bond network along the c-axis that favors the high hardness of the MoB_3 with Vickers hardnesses between 38.4 and 37.3 GPa [14–17] (Figs. 1c and 1d). Recently, studies made by Gonzalez [18] showed that a decrement of boron content in the WB_{4-x} compound induces a reduction in the Vickers hardnesses from 40 to 6 GPa, for $x = 1.0$ and $x = 0.0$, respectively.

Concerning the density of electronic states at the Fermi level has been reported values of 1.5 states/eV for MoB_3 [15] and 2.2 electrons/eV for the MoB_2 with rhombohedral structure [17]. For the compound WB_4 Wang et al. [1] calculate 6 electrons/eV emphasizing that it is a superhard metal.

In the present work, the structural, elastic, and electronic properties of the molybdenum triboride $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ as a function of pressure are studied by first-principles

^a e-mail: rauleg@unam.mx



SLAFES XXIII

Crystalline Structure Study of Double Perovskites $\text{Sr}_2\text{FeNb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Synthesized by the Molten Salts Method

J. L. Rosas^{a,*}, J. A. León^a, M. Romero^b, J. A. Arenas^c, E. Carvajal^d and R. Escamilla^a

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Ciudad de México, 04510, México

^bFacultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-399, Ciudad de México, 04510, México

^cInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, Ciudad de México, 04510, México

^dEscuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-Culhuacán, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, 04430, México

Abstract

$\text{Sr}_2\text{FeNb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ compounds ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4$) were synthesized by the molten salts method in air atmosphere. Rietveld refinements of the X-ray diffraction patterns for those samples indicate that the molybdenum ions occupy niobium sites, inducing to decrease the lattice parameter lengths and $(\text{Fe}_{1/2}/\text{Nb}_{1/2})\text{-O}$ bond length. As a consequence, the octahedral distortion increases for $(\text{Fe}_1/\text{Nb}_1)\text{O}_6$ while decreases for $(\text{Nb}_2/\text{Fe}_2)\text{O}_6$. The secondary phases are less than 10%, they could be attributed to the fact that oxidation of reagents is faster than the main reaction, even though the molten salt method increases the reaction rate.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.

Keywords: Double perovskites; Molten salts method; Crystalline structure; X-ray diffraction; Rietveld refinement

1. Introduction

Double perovskite-type compounds are described using the formula $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$, where A and A' are divalent or trivalent cations, meanwhile the B and B' are transition metal atoms. The structural arrangement is ideally cubic, with the cations A and A' placed at the geometric center, cations B and B' at the corners and O atoms on the middle of the edges. This way, an alternating octahedral coordination order for B and B' could be found along the three spatial directions. However, the ideal crystal structure is lost when some specific chemical elements are occupying the cation places; the structures could be distorted because of the cations sizes or the relative ratio of them, guiding a structural

* Corresponding author.

E-mail address: joseluis_rosas@comunidad.unam.mx

2214-7853© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.