



00571 3
2ey

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**“ESTRUCTURA Y TRANSPORTE
ELECTRICO EN EL SISTEMA
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+6}$ ”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(Físicoquímica)

P r e s e n t a :

Gustavo Tavizón Alvarado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

Capítulo 1 Introducción

Capítulo 2 Aspectos cristaloquímicos de óxidos A_2BO_4 con estructura tipo K_2NiF_4 .

- 2.1 Estabilidad de los óxidos con estructura de K_2NiF_4
- 2.2 La relación c/a y la naturaleza de los enlaces A-O y B-O en óxidos A_2BO_4 .
- 2.3 Aspectos cristaloquímicos de cupratos y niquelatos de lantano con estructura de K_2NiF_4 .
 - 2.3.1 Los cupratos de lantano.
 - 2.3.2 Los niquelatos de lantano.
- 2.4 Estequiometría de oxígeno y defectos estructurales de cupratos y niquelatos de lantano con estructura de K_2NiF_4 .
 - 2.4.1 Los cupratos de lantano.
 - 2.4.2 Los niquelatos de lantano

Capítulo 3 Propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de los óxidos A_2BO_4 .

- 3.1 Transporte eléctrico.
- 3.2 Propiedades magnéticas.
- 3.3 Transporte eléctrico y propiedades magnéticas de los cupratos de lantano.
- 3.4 Transporte eléctrico y propiedades magnéticas de niquelatos de lantano.

Capítulo 4 Síntesis y caracterización de $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.

- 4.1 La síntesis
- 4.2 Caracterización de la estructura
- 4.3 Contenido de Ni(III) en las muestras

Capítulo 5 Transporte eléctrico a bajas temperaturas del sistema



Capítulo 6 Resultados y discusión

6.1 Síntesis y estructura

6.2 Transporte eléctrico de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Capítulo 7 Conclusiones.

Referencias bibliográficas.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION.

El tema central de esta tesis lo constituyen la síntesis y el estudio de las propiedades estructurales y de transporte eléctrico de un tipo de óxidos mixtos, en los que se ha mostrado que la estequiometría de los mismos es una variable muy importante en la modificación de las propiedades antes señaladas.

Los niquelatos de lantano -tetraoxoniquelatos de lantano- que constituyen el tema de este trabajo, son compuestos que muestran propiedades estructurales y de transporte muy sensibles a los cambios en la relación atómica de los elementos que los forman; en particular aquéllos que presentan estructuralmente un arreglo de perovskitas laminares -estructura de K_2NiF_4 - han sido estudiados por más de treinta años y a la fecha puede decirse de ellos que "presentan propiedades algo enigmáticas" (R.J. Cava et al., 1991). De cualquier forma sólo recientemente se ha visto que algunas de sus propiedades, ya determinadas, deben de ser reconsideradas a la luz de fenómenos de no estequiometría y estructura de defectos.

La conformación de perovskitas laminares en el caso de La_2NiO_4 , invita inmediatamente a pensar en propiedades fuertemente influenciadas por un carácter bidimensional, en las que el enlace Ni-O-Ni definirá buena parte de las mismas. En el terreno del experimento, ésto se ha visto confirmado la mayor parte de las veces, sin embargo recientemente se ha observado como las propiedades de estos materiales se hacen cada vez más de carácter tridimensional, ya sea con el número de estructuras tipo perovskita por unidad de celda -formando estructuras de Ruddlesden-Popper- o con el contenido de oxígeno en el compuesto. El tema central de discusión en los compuestos de fórmula La_2NiO_4 , se ha dirigido a explicar el posible mecanismo involucrado en una transición gradual metal-semiconductor de carácter bidimensional que ocurre alrededor de 550 K (sin una aparente transformación estructural), y de la que hoy se sabe, se desplaza hacia menores temperaturas conforme se incrementa la presión parcial de oxígeno durante la medición.

En el caso de los niquelatos de lantano sustituidos con Sr que mantienen la estructura tetragonal de K_2NiF_4 , la explicación de su comportamiento estructural y de transporte eléctrico se ha basado en considerar que en el compuesto existen de manera continua dos fenómenos asociados con la estructura electrónica del níquel: para bajas concentraciones de Sr $X \leq 0.50$, un efecto de distorsión del tipo Jahn-Teller, y para $X > 0.50$, un rearrreglo en la configuración, de un electrón localizado en $d_{x^2-y^2}$, que a su vez es congruente con las propiedades eléctricas mostradas por estos materiales.

Recientemente han aparecido un par de trabajos (Y. Takeda et al., 1990 y J.R. Cava et al., 1991), en los que para la misma familia de compuestos, $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, se pone en tela de juicio la explicación anterior para su comportamiento eléctrico y estructural, argumentando en su lugar, que se trata de un tipo de compuestos donde ocurre un reacondo en la carga del metal localizado al centro del octaedro MO_6 , pero sin que exista en éste la mencionada distorsión tetragonal.

Existe, por otra parte, una estrecha relación entre la familia de compuestos de $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ y la de los cupratos superconductores de $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ ($0.05 \leq X \leq 0.25$). Estas familias de compuestos presentan propiedades estructurales, de estructura de defectos, eléctricas y magnéticas que en muchos sentidos pueden considerarse análogas; la misma característica de transición hacia el estado superconductor para compuestos con base en níquel ha sido reportada por más de un grupo de investigadores, sin embargo la reproducibilidad de este fenómeno ha dejado mucho que desear. Independientemente de que, en particular, esta propiedad sea exhibida por los niquelatos o no, el estrecho paralelismo existente entre estas familias de compuestos, hace más relevante la comprensión, en cualquier nivel, de las características de una y otra familia de compuestos.

La similitud de propiedades mostradas por niquelatos y cupratos de lantano sustituidos ha hecho natural y sugestiva la búsqueda de transición superconductor, primero en La_2NiO_4 y después en el compuesto sustituido con

estroncio. Cabe aquí mencionar que la misma desproporción que existe en el compuesto superconductor de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.5}$, y que da origen a una fase más rica en oxígeno -con la que se asocia la propiedad de superconductividad- ha sido establecida mediante difracción de neutrones para $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$.

Resulta oportuno establecer, que el explicar, en cualquier nivel, cuales son las particularidades de cada familia de compuestos, que se conjugan para que en una aparezca transición superconductor (indiscutible) y que en la otra no se haya observado -en el presente trabajo- rebasa los objetivos del mismo; en su lugar se pretende contribuir al estudio de una serie de compuestos, que a la luz de las recientes investigaciones "ha resultado tan compleja como los mismos cupratos superconductores" (J.B. Goodenough et al., 1990).

Para la realización del presente estudio, se utilizó lo que a juicio del autor es la mejor técnica accesible para la preparación de los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$, $0 \leq x \leq 1.2$: la coprecipitación de los oxalatos metálicos correspondientes.

Para las soluciones sólidas de fórmula general $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$, se muestra en este trabajo la existencia de una transición metal-aislante, que depende principalmente del parámetro x (la composición de estroncio). Con base en el comportamiento de los parámetros de la celda de estos compuestos, las propiedades de transporte eléctrico y el análisis de espectroscopia Mössbauer, se propone que en esta serie de compuestos existe un cambio en la intensidad del campo cristalino asociado con un rearrreglo en la estructura electrónica del níquel.

En la primera parte de esta tesis, capítulos 2 y 3, se pretende hacer una revisión comparativa de las propiedades eléctrica y de estructura del estado normal -no superconductor- de los cupratos y los níquelatos de lantano. El estudio de éstos es más bien reciente y sólo se mencionan aquellas propiedades directamente relacionadas con el presente trabajo.

En el capítulo 4 se describe la técnica utilizada para la síntesis de las soluciones sólidas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $0 \leq x \leq 1.2$, y se reportan los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y análisis químico por vía húmeda.

El capítulo 5 da cuenta de la técnica utilizada en las mediciones de transporte eléctrico en el intervalo de 15 a 300 K; también se muestran, mediante gráficas los resultados de tales mediciones.

En el capítulo 6 se presenta una discusión del trabajo realizado; el capítulo 7 contiene las conclusiones del mismo y al final se encuentran las referencias bibliográficas de esta tesis.

CAPITULO 2. ASPECTOS CRISTALOQUIMICOS DE OXIDOS A_2BO_4 CON ESTRUCTURA TIPO K_2NiF_4 .

Al igual que el compuesto que da nombre a esta estructura, la mayor parte de los óxidos metálicos que involucran metales de transición con fórmula A_2BO_4 , cristalizan en un arreglo tetragonal de cuerpo centrado, con dos unidades de fórmula por celda unitaria. La estructura tetragonal puede no ser la más estable para todos los óxidos complejos de esta composición, pero las celdas ortorrómbicas y monoclinicas que se presentan en pocos compuestos son satisfactoriamente explicadas en términos de distorsiones de la celda tetragonal.

La estructura de K_2NiF_4 puede pensarse como un arreglo donde a lo largo del eje c se alternan las configuraciones de perovskita- $KNiF_3$ - y la de la sal de roca - KF -. La figura 2.1 muestra la distribución espacial de los átomos del óxido ABO_3 con estructura de perovskita ($CaTiO_3$). En ésta, el catión central B (el más pequeño), presenta un número de coordinación 6 y se encuentra en el octaedro formado por los átomos de oxígeno; el catión A, en los vértices del cubo, tiene a 12 átomos de oxígeno como primeros vecinos (ref.1).

En la estructura de K_2NiF_4 , fig.2.2, puede verse el apilamiento de perovskitas mediado por cadenas del tipo $NaCl$ -que a su vez están rotadas 45° con respecto a la dirección $[1,0,0]$ -.

Una diferencia sobresaliente entre las estructuras del tipo perovskita, (ABX_3), y de K_2NiF_4 , (A_2BX_4), es que mientras que en las primeras existe un empacamiento compacto de las capas AX_3 , fig. 2.3, éste no es posible para A_2X_4 en A_2BX_4 , fig. 2.4, ya que las capas AX_3 no se mantienen en esta estructura; sin embargo la inclusión de capas de BX (sal de roca) permite tener AX_3 desplazadas alternándose con éstas; que por otro lado evitan la disposición de dos cationes A contiguos, lo que implicaría repulsiones electrostáticas, como

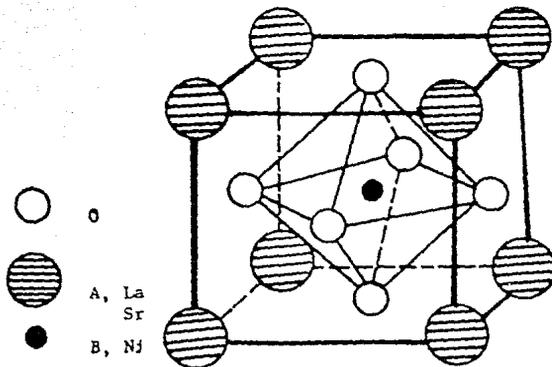


Fig. 2.1. Estructura ideal de la perovskita, ABO_3 .

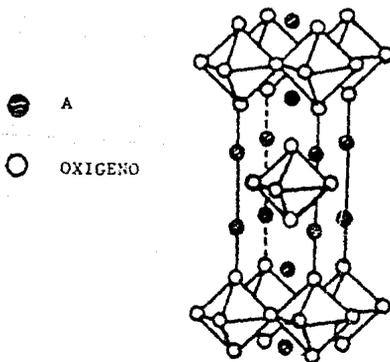


Fig. 2.2 Estructura tetragonal (T) de K_2NiF_4 , que muestra el carácter de perovskitas laminares.

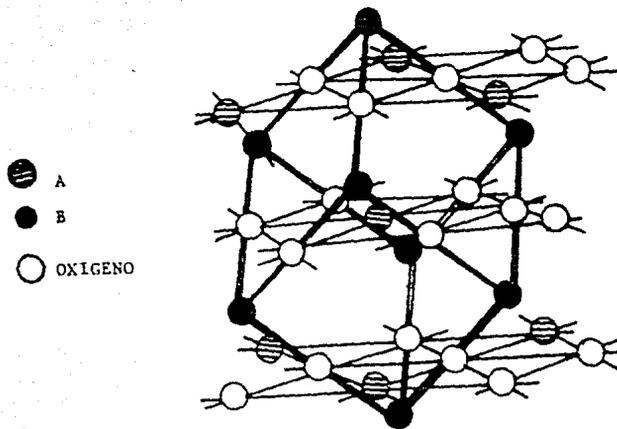


Fig. 2.3 Estructura de perovskita que muestra el empacamiento cristalino AX_3 . Tomada de la ref. 50

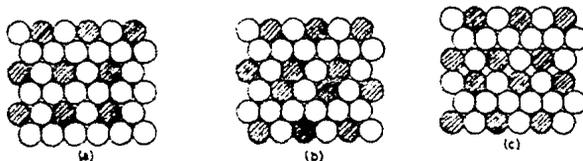


Fig. 2.4 a) Empacamiento AX_3 de perovskitas
 b) Empacamiento A_2X_4 hipotético.
 c) Desplazamiento de las capas AX_3 para dar un empacamiento A_2X_4 como el encontrado en la estructura ideal de K_2NiF_4 . Tomada de la ref. 4.

puede verse en la fig.2.4 b

Una proyección de los arreglos estructurales de perovskitas y K_2NiF_4 , donde puede verse el desplazamiento de los octaedros BO_6 y el intercalamiento de BO se muestra en la fig. 2.5.

De las consideraciones anteriores resulta inmediato que para la estructura tetragonal formada, la longitud del eje c sea aproximadamente el triple de a (ref.2). Igualmente puede verse que en K_2NiF_4 se mantiene el número de coordinación 6 para el catión B, pero A adopta un número de coordinación poco frecuente: 9.

2.1 ESTABILIDAD DE LOS OXIDOS CON ESTRUCTURA DE K_2NiF_4 .

La gran diversidad de óxidos ABO_3 en estructura de perovskita se debe a que aproximadamente el 90 % de los elementos metálicos de la tabla periódica, son capaces de formar compuestos estables en esta estructura (ref.3), y la posibilidad de síntesis de perovskitas multicomponentes por sustitución parcial de cationes en las posiciones de A y/o B para dar compuestos del tipo $(A_x A'_{1-x})(B_x B'_{1-x})O_3$ es numéricamente muy elevada. Pese a la estrecha relación entre las estructuras de perovskita y K_2NiF_4 , el número de compuestos que presentan esta última es mucho menor, y de hecho puede hasta pensarse que es restringido.

Un factor de tolerancia t, definido para óxidos A_2BO_4 (ref. 4,8), en estructura tetragonal es

$$t = \frac{r(A-O)}{2^{1/2} r(B-O)} \quad \text{<ec. 2.1>}$$

donde $r(A-O)$ y $r(B-O)$ son las distancias obtenidas a partir de los radios iónicos. Para el mismo propósito, estudiando alrededor de 150 compuestos en

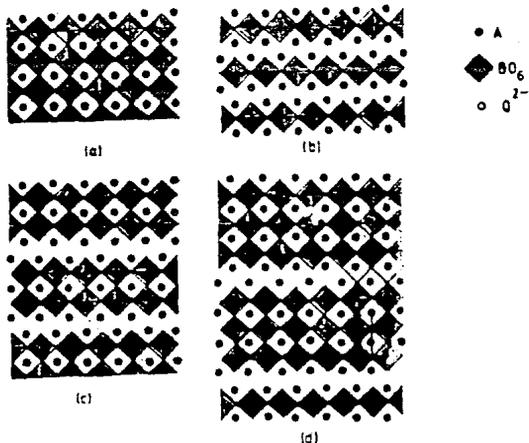


Fig. 2.5 Proyección de a) perovskitas ABO_3 ; de b) óxidos A_2BO_4 con estructura de K_2NiF_4 ; c) y d) muestran a la proyección de los miembros de la serie $AO(ABO_3)_n$ con $n=2$ y $n=3$ respectivamente. Tomada de la ref. 4.

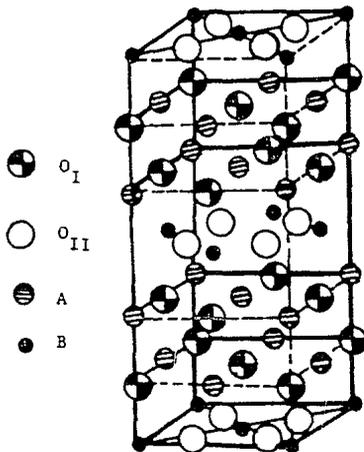


Fig. 2.6 Estructura de K_2NiF_4 mostrada por los óxidos A_2BO_4 . Tomada de la ref. 4.

estructura K_2NiF_4 , Ganguly (ref. 5), propuso que el simple cociente $r_A(IX)/r_B(VI)$, donde $r_A(IX)$ y $r_B(VI)$ son los radios iónicos efectivos de A y de B en número de coordinación 9 y 6 obtenidos de las tablas de Shannon (ref.6), puede proporcionar un criterio de estabilidad. El intervalo de valores que él obtiene es de 1.7-2.4, siendo 2.0 el más frecuente. De los 150 compuestos estudiados, aproximadamente el 5% está fuera de este intervalo y la mayoría de éstos tiene un cociente que cae entre 1.6 y 1.7.

P. Poix obtuvo un criterio de estabilidad para óxidos A_2BO_4 en estructura tetragonal (ref.7), utilizando parámetros internos de la celda, con las restricciones de que las seis distancias $B-O_6$ sean iguales entre sí, así como también que las nueve distancias $A-O_9$ sean equivalentes.

Para la estructura K_2NiF_4 , Poix encuentra que se cumple la relación

$$0.99615 V^{1/3} = \beta_B + \psi_A 2^{1/2} \quad \langle \text{ec. 2.2} \rangle$$

donde $V=a^2c$ y β_B y ψ_A son invariantes asociados con los cationes A y B. La condición de existencia para esta estructura está restringida para los valores de t en el intervalo:

$$1.02 < t < 0.85, \quad \langle \text{ec. 2.3} \rangle$$

donde ahora el factor de tolerancia t adquiere la forma de

$$t = \psi_A 2^{1/2} / 2\beta_B \quad \langle \text{ec. 2.4} \rangle$$

En la tabla 2.1 pueden verse los parámetros de celda, los valores de ψ_A ($A=Ln^{3+}$, elemento de la familia de los lantánidos) y el factor de tolerancia de Poix para el óxido.

Las distorsiones ortorrómbica y monoclinica que se presentan en algunos óxidos A_2BO_4 pueden ser satisfactoriamente explicadas en términos de sus valores de t. Los valores de t para La_2NiO_4 , La_2CuO_4 y La_2CoO_4 están próximos al límite inferior. La estructura ortorrómbica de los dos últimos, y la tetragonal del primero es consistente con el hecho de que $\beta_{Ni} < \beta_{Cu} < \beta_{Co}$ (ref.9). Igualmente

las distorsiones monoclinicas de Nd_2NiO_4 y Pr_2NiO_4 son atribuidas a los valores pequeños que presentan en su valor de t .

En ciertos compuestos A_2BO_4 , que presentan valores de t próximos al límite inferior, es posible incrementar t por varios mecanismos; uno de éstos es que β_B sea reducido por la incorporación de pequeñas cantidades de B^{3+} , tal es el caso de La_2NiO_4 , que presentando estructura tetragonal contiene siempre una porción finita de iones Ni^{3+} . Otro mecanismo que reduce el valor de β_B se encuentra asociado con cambios de estado magnético de los cationes. Una evidencia adicional de mecanismos de estabilización de la estructura K_2NiF_4 , la proporciona el hecho de que tanto en monocristales de La_2NiO_4 , como en muestras preparadas por técnicas cerámicas, se observan señales de superestructura correspondientes a $a(2)^{1/2}$ unidades de celda; estas mismas señales han estado también presentes en La_2CuO_4 (ref.10). Los compuestos del tipo La_4LiBO_8 , que presentan valores de t igualmente bajos, exhiben también este tipo de ordenamiento, sin embargo, tal ordenamiento no ha sido observado en compuestos tipo LaSrBO_4 que tienen un valor de t mayor.

Las reflexiones de supercelda han sido asociadas o con un diferente ambiente para los cationes B, que resultaría de una desviación en el ángulo de enlace B-O-B (ver la fig.2.6) de 180° , o con un cambio en las distancias B-O (ref.6). Lo primero pasa si t vale aproximadamente 0.85 y los octaedros BO_6 son rotados con respecto al eje c (ref.4). La desviación en el ángulo de enlace B-O_{II}-B puede ocurrir si t es del mismo orden y el octaedro es rotado alrededor del eje c (fig.2.7a), o si el octaedro está ladeado ya sea en la dirección $\langle 1,0,0 \rangle$ o en la $\langle 1,1,0 \rangle$ (fig.2.7 b y 2.7 c respectivamente). Finalmente, los cambios en la distancia B-O, es más probable que ocurra en compuestos del tipo La_4LiBO_8 , donde resulta claro que la naturaleza del enlace entre Li-O y B-O es diferente.

El reacomodo de los átomos de oxígeno en la celda de K_2NiF_4 conduce a nuevas

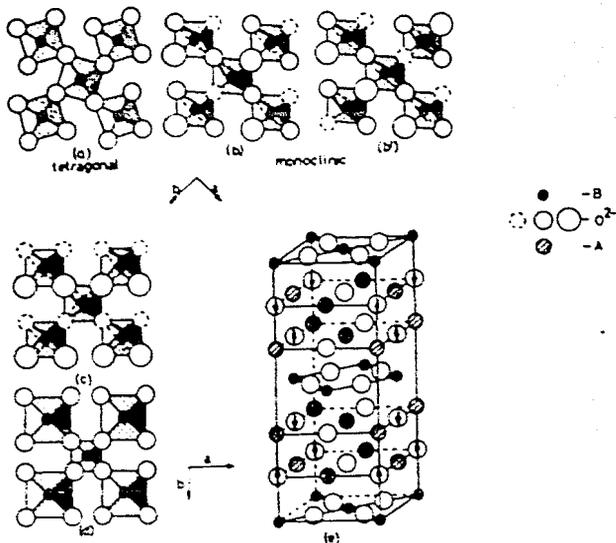


Fig. 2.7 a) Rotación de los octaedros BO_6 en torno a c. b) rotación de los octaedros en torno a b. c) inclinación de los octaedros en la dirección $\langle 110 \rangle$ d) octaedros BO_6 con diferentes distancias BO_{11} e) desplazamiento de los átomos de oxígeno para dar lugar a las estructuras O y O'. Tomada de la ref. 4.

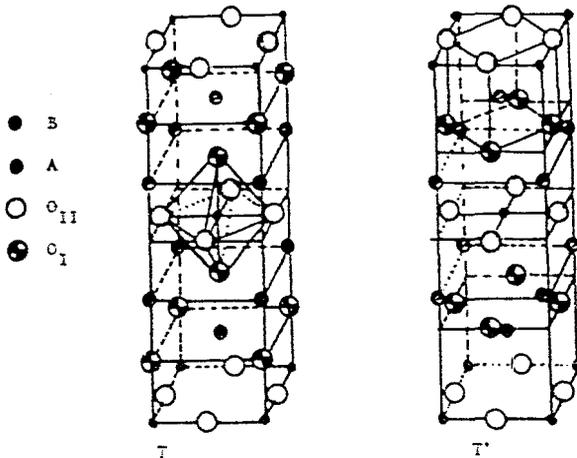


Fig. 2.8 Estructura tetragonal T de K_2NiF_4 y T', típica de Nd_2CuO_4 . Tomada de la ref. 12.

estructuras. Tres de éstas resultan de la distorsión monoclinica con $\gamma \neq 90^\circ$; dos de éstas tienen $a=b$ y pueden ser indexadas sobre la base de una celda ortorrómbica. De aquí han sido diferenciadas dos estructuras llamadas o y o' (ref 11); para o , las reflexiones permitidas son $h+k=2n$, $k+l=2n$ y $h+l=2n$; para o' resultan $k+l=2n$. En la estructura o' cristalizan La_2CuO_4 , La_2CoO_4 y CaYCrO_4 ; en éstas el octaedro está ladeado como en la fig. 2.7c. La estructura o ha sido establecida para Sm_2CoO_4 , que presenta una simetría Fmm2 con distancias Sm-O_1 y Co-O_1 ; los octaedros en estos óxidos pueden estar arreglados como en la fig. 2.7d. Una distorsión monoclinica verdadera con $a \neq b \neq c$ y $\gamma \neq 90^\circ$ no ha sido reportada a la fecha, aunque se ha observado que $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (ref. 4) calentado a 1150°C por periodos largos presenta una estructura monoclinica con $a \neq b$; en tal muestra δ valdría cero, o aún más, tomaría valores ligeramente negativos, sin embargo pequeñas cantidades de Ni^{3+} parecen estabilizar la estructura tetragonal del mismo.

Una modificación adicional a la estructura tetragonal de K_2NiF_4 es la llamada T' , encontrada en cupratos del tipo Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). La estructura T' se deriva de la T (tetragonal típica de K_2NiF_4) por desplazamiento de los iones oxígeno de $(0,0,Z)$ en T a $(1/2,0,1/4)$ en la estructura T' , fig. 2.8.

Todos los cationes y los átomos de O_{11} mantienen posiciones idénticas en las dos estructuras. Los átomos O_1 restantes tienen 5 cationes A y un catión B como primeros vecinos en la estructura tetragonal T ; en la estructura tetragonal T' , los O_{11} pasan a ocupar los huecos tetraédricos de las bicapas del catión A; al pasar de T a T' el número de coordinación de estos oxígenos cambia de 6 a 4. Como puede verse en la fig. 2.8, en la estructura T' no existen aniones que medien a lo largo del eje c entre los cationes de tierras raras y los iones de Cu. Esta estructura, T' , parece ser específica para Cu^{2+} , tanto como los electrones d_{z^2} puedan proporcionar apantallamiento para minimizar la repulsión entre Cu^{2+} y Ln^{3+} . La estructura T' puede pensarse como

capas alternantes de $(\text{CuO}_2)^{2-}$, con el ion Cu^{2+} en un arreglo cuadrado plano y capas de $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ con la estructura de fluorita, conteniendo a Ln^{3+} en número de coordinación 8. Ganguly y Rao (ref. 4) han interpretado la transición $T \rightarrow T'$ en compuestos tipo $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{4.5}$ en términos de una competencia entre los iones A y B por la covalencia con los O_I en el enlace $\text{A}-\text{O}_I-\text{B}$. La mayor acidez del catión más pequeño, Ln^{3+} , puede alargar más el enlace $\text{Cu}-\text{O}_I$ (comparado con La_2CuO_4) y propiciar que Cu^{2+} quede en coordinación cuadrado plana.

2.2 LA RELACION c/a Y LA NATURALEZA DE LOS ENLACES A-O Y B-O EN OXIDOS A_2BO_4 .

Cuando el factor de tolerancia t es menor que 1 en perovskitas ABO_3 y en óxidos A_2BO_4 ocurren diferentes situaciones de reajuste interatómico. Mientras que en las perovskitas se observa una especie de rizo que involucra a los octaedros (ref.14) y que trae como consecuencia que el ángulo de enlace B-O-B sea menor de 180° (reduciéndose por tanto la distancia B-O-B); en los óxidos A_2BO_4 esta situación está impedida por la existencia de una capa A-O (tipo sal de roca) que proporciona rigidez a la secuencia de octaedros, oponiéndose a cualquiera posible torsión. En su lugar se da un efecto de presión sobre el enlace $\text{B}-\text{O}_{II}-\text{B}$ que tiende a acortar su distancia, al mismo tiempo la distancia $\text{A}-\text{O}_I-\text{A}$ se prolonga con el fin de que las dos distancias se ajusten a la estructura tetragonal de K_2NiF_4 (ref.4 y 13). En general la presión sobre el enlace $\text{B}-\text{O}_{II}-\text{B}$ incrementa conforme el valor de t desciende a partir de 1 (o disminuye la carga formal). Congruentemente con lo anterior, la distancia $\text{B}-\text{O}_{II}$ en La_2NiO_4 es de 1.96 \AA (ref.8) comparado contra 2.09 \AA en NiO . La distancia $\text{A}-\text{O}_{IC}$ debería disminuir con el incremento de la carga del catión A; en La_2NiO_4 la distancia $\text{La}-\text{O}_{IC}$ es de 2.36 \AA , comparada contra 2.616 calculada a partir de los radios iónicos de Shannon (ref.6).

Ganguly y Rao (ref.4) han propuesto una manera para observar el efecto de presión sobre el enlace $B-O_{II}-B$. A lo largo del eje c , el ordenamiento atómico $A-O_I-B-O_I-A \cdots A-O_I-B-O_I-A$ (ver la fig. 2.6), coloca a dos cationes A en posiciones contiguas, ésto acarrearía un elevado potencial repulsivo en la celda. Los aniones O_{II} en el plano perpendicular a c , entre los cationes A, tienden a aproximarse sujetando al catión A en su posición y reduciendo consecuentemente el parámetro a . La repulsión electrostática entre los iones A acortaría el enlace $A-O_{IC}$. Si se considera el potencial electrostático de los iones A, se esperaría que a cationes más pequeños correspondiera mayor repulsión electrostática; además dada la competencia entre los iones A y B por la covalencia con O_I , el enlace $A-O_{IC}$ se acortaría conforme la carga del catión A se incrementara. De acuerdo con lo anterior, la distancia $La-O_{IC}$ vale 2.53 \AA en $LaSrAlO_4$ y 2.40 \AA en La_2NiO_4 (ref.8 y 12).

En lo que a los parámetros de celda se refiere, existe una dependencia lineal del parámetro a el con radio iónico de la tierra rara en compuestos de fórmula general $LnSrEO_4$. La relación c/a para estos mismos compuestos ($B = Al, Fe, Ni, Cr$), como función del radio iónico de la tierra rara, puede verse en la fig 2.9. Para niquelatos de estroncio y tierra rara, el parámetro a decrece linealmente con el radio iónico de Ln; la brusca caída de la relación c/a (de hecho de c) no tiene, sin embargo, explicación con base en el radio iónico de Ni^{2+} , ya que éste es comparable con el de Al^{3+} , y la marcada diferencia de esta relación entre ambos puede ser adjudicada a efectos electrónicos particulares en este sistema. Un efecto similar se observa para el caso de Fe.

Cuando el catión A se mantiene constante en los óxidos A_2BO_4 , y el ion B se cambia, el comportamiento de los parámetros de celda es menos sistemático, pero se ha observado que el parámetro a varía linealmente con el radio del catión B si éste presenta orbitales d parcialmente llenos. No existe por otro lado, una relación lineal entre el parámetro c o la relación c/a y el tamaño del catión B en estos compuestos.

Para óxidos A_2BO_4 con estructura K_2NiF_4 y parámetro de tolerancia t considerablemente menor que 1, se observa que la distancia promedio B-O es menor que la calculada a partir de los radios iónicos. En La_2NiO_4 y La_2CuO_4 las distancia promedio Ni-O y Cu-O son 2.03 y 2.07 Å respectivamente (ref. 8 y 15). Estas distancias calculadas a partir de los radios iónicos de Shannon (ref. 6) son 2.09 y 2.13 Å respectivamente. Sobre este punto se ha sugerido la posibilidad de una desproporción (ref.4) de los cationes B, como consecuencia del acercamiento con el anión, para producir B^+ y B^{3+} . Para apoyar ésto, la distancia promedio (calculada) $(Cu^+, Cu^{3+})-O$ es de 2.07 Å. Por otra parte los parámetros de celda de La_2CuO_4 son muy parecidos a los mostrados por $La_4Li^+Cu^{3+}O_8$ y el radio del catión Li^+ (0.76 Å) es del orden del de Cu^{2+} (0.77 Å). Esta propuesta ha motivado la búsqueda de ondas de densidad de carga en estos materiales. En el caso particular de La_2NiO_4 no ha quedado plenamente establecido tal comportamiento (ref. 16). De cualquier forma se propone, con base en otros sistemas, que los iones de metales de transición con orbitales d semillenos tienen un mecanismo para ajustar su radio iónico a valores de t más favorables, ya sea por desproporción o formando ondas de densidad de carga.

2.3 ASPECTOS CRISTALOQUIMICOS DE CUPRATOS Y NIQUELATOS DE LANTANO CON ESTRUCTURA DE K_2NiF_4 .

Si bien los cupratos y niquelatos de lantano pueden ser descritos con base en la estructura tetragonal de K_2NiF_4 , el hecho de que para ambos el factor de tolerancia t esté próximo al límite inferior, se presta a que bajo determinadas condiciones se den reorganizaciones en la simetría de estos compuestos y que ésto, aunado con la presencia de defectos en la misma, les confiera propiedades físicoquímicas particulares

2.3.1 LOS CUPRATOS DE LANTANO.

La técnica más utilizada para preparar muestras policristalinas de estos

compuestos se basa en la reacción en estado sólido de las mezclas de óxidos y/o carbonatos de los cationes en la adecuada relación estequiométrica. La temperatura de preparación va de 950 a 1100° C dependiendo del tipo de sustituyente en la fórmula $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (M= Ba, Sr; Ca) (ref.17 y 18). La preparación de los monocristales se basa en técnicas de flujo, utilizando CuO, PbO y $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ para este propósito.

El cuprato no sustituido y estequiométrico es ortorrómbico a temperatura ambiente con $a=5.360$, $b=5.402$ y $c=13.143$ Å (ref.19). A 530 K ocurre una transición de fase que lo lleva de tetragonal a ortorrómbico. En la tabla 2.2 se proporcionan los valores de los parámetros de celda de los cupratos de lantano sustituidos que más han sido estudiados -para información sobre simetrías y distancias interatómicas de esta familia de compuestos, recurra a la completísima revisión de R. Hazen (ref.15)-.

Las investigaciones sobre nuevos materiales superconductores condujeron a estudios minuciosos sobre la estructura de los cupratos de neodimio sustituidos con cerio y estroncio. En la fase T' , presentada por $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, donde Ln representa a los lantánidos Pr, Nd y Sm, también se observa la celda tetragonal pero topológicamente diferente de K_2NiF_4 ; ya no existen los oxígenos apicales que en la fase T (ver fig. 2.10) conformaban el octaedro sobre los átomos de cobre, ahora este se coordina con cuatro oxígenos en un arreglo cuadrado plano. Los parámetros de celda de la fase T' para Nd_2CuO_4 son 4 % más grandes que en T de La_2CuO_4 y c es más corta por aproximadamente el 8%. Los compuestos tipo $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ presentan una estructura llamada T^* . Esta incorpora aspectos de la T' y la T ; como en éstas existen planos Cu-O, con cationes más grandes (Nd, Ce, Sr) arriba y abajo. Hacia arriba de la capa Cu-O, tanto los oxígenos como la tierra rara adoptan la estructura de la fase T ; abajo del plano Cu-O, se adopta un arreglo como el de T' . La estructura T^* puede verse como un híbrido de los arreglos T y T' : las dimensiones de la celda unitaria de T^* refleja también ese carácter intermedio: tanto a como c adoptan tetragonalmente valores promedios entre los de T y T' (ref.15). La

Fig. 2.9 Variación de la relación c/a en LnSrBO_4 como función del radio iónico de Ln (Ln=elemento de la familia de los lantánidos). Tomada de la ref.4.

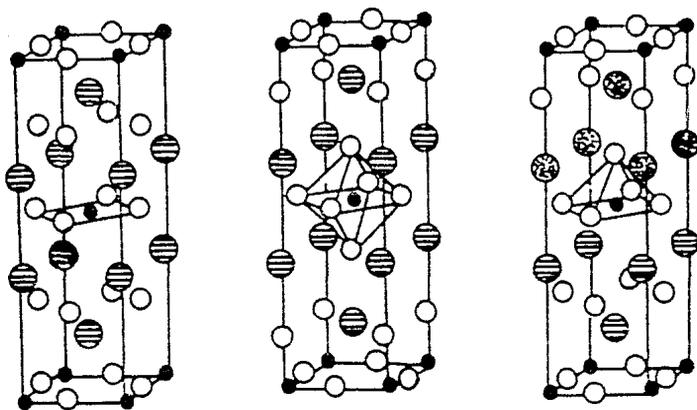
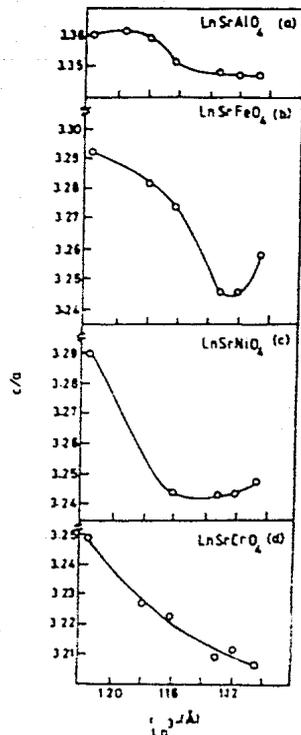


Fig. 2.10 Estructuras T' , T y T^* mostrada por óxidos A_2BO_4 . Tomada de la ref.21.

figura 2.10 muestra las fases T , T' y T'' .

2.3.2 LOS NIQUELATOS DE LANTANO.

Estos compuestos fueron los primeros óxidos preparados que fueron caracterizados como poseedores de una estructura tipo K_2NiF_4 . La preparación de muestras policristalinas de éstos se realiza partiendo de las mezclas de los óxidos y/o carbonatos de los cationes en la adecuada relación estequiométrica y calcinándolos a temperaturas entre 1200 y 1400° C. durante un tiempo aproximado de 48 horas. Cuando se utilizan mezclas de nitratos para su posterior calcinación, la temperatura para la obtención de los mismos productos puede abatirse hasta por 400°C, con excelentes resultados (ref. 8 y 22). Siendo $La_2NiO_{4.5}$ un material típicamente no estequiométrico en oxígeno, es de esperar que la estructura del mismo muestra también cambios con el contenido de oxígeno. Las muestras obtenidas por reacción al aire y templadas muestran una estructura tetragonal con parámetros de celda que difieren poco, tanto con respecto a la relación La/Ni, en el intervalo de 2.0 a 1.90, como para el proceso de enfriamiento rápido (templado) o lento (200° C/hora) de las mismas (ref.22): $a=3.861$ y $c=12.625$ Å. Cuando la muestra obtenida al aire es sometida a condiciones de reducción, ya sea utilizando hidrógeno seco a 300° C (ref. 23) o tratando la muestra a 1000° C a una presión parcial de O_2 de 10^{-7} Pa (ref.22), se obtiene una fase ortorrómbica que ha sido relacionada con el compuesto estequiométrico $La_2NiO_{4.00}$; para esta fase $a=5.4614$, $b=5.5322$ y $c=12.527$ Å. A diferencia de la muestra no estequiométrica de $La_2NiO_{4.5}$, que es de color negro (asociado con la presencia de Ni^{3+}), la muestra que es estequiométrica presenta un color café y es inestable bajo las condiciones de almacenamiento normales (ref. 23). Esta fase ortorrómbica presenta además una transición de fase hacia la tetragonal alrededor de 700 K. Cuando las muestras de $La_2NiO_{4.00}$ son llevadas a 80 K se observa una transición estructural reversible, sin aparente cambio del grupo espacial (ref.23). Los parámetros estructurales involucrados en la transición están esencialmente relacionados

con la geometría del octaedro $Ni-O_6$ y podría resumirse en términos de un pequeño desplazamiento con respecto al eje a , de tal manera que el plano basal de los octaedros hace ahora un pequeño ángulo α con el plano basal a, c de la celda unitaria. durante la transición, seguida por difracción de neutrones sobre polvos, se observa un cambio de 0.36 % en el parámetro a y de 0.75 % en c . También durante esta transición se registra un cambio en la susceptibilidad magnética: ésta es prácticamente constante desde la temperatura ambiente hasta casi 100 K; incrementa alrededor de 80 K, y es aproximadamente constante a menores temperaturas (ref.23). La obtención de monocristales de $La_2NiO_{4+\delta}$ ha sido posible por la técnica del crisol frío (skull melting). En ésta se parte de la muestra policristalina y por interacción con radiofrecuencias en el intervalo de 2.6 a 2.9 MHz por un tiempo de una hora y con un enfriamiento lento, se consiguen muestras de hasta $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ (ref.24 y 62). La estructura reportada para estos monocristales es tetragonal y la cantidad de oxígeno en el compuesto depende de la atmósfera durante el proceso de fusión y enfriamiento. Para muestras tratadas en atmósfera de CO_2 a 1100°C aún existen cantidades considerables de Ni^{3+} , éste incrementa por exposición al aire y la estructura obtenida muestra las reflexiones características de una celda monoclinica con $a=3.88$, $b=3.89$ y $c=12.52 \text{ \AA}$, $\gamma=90.37^\circ$.

2.4 ESTEQUIOMETRIA DE OXIGENO Y DEFECTOS ESTRUCTURALES DE CUPRATOS Y NIQUELATOS DE LANTANO CON ESTRUCTURA DE K_2NiF_4

La no-estequiometría en oxígeno es un rasgo perfectamente establecido para los óxidos de los metales de transición. En los cupratos y niquelatos de lantano en particular, se ha visto que pequeñas variaciones en el número de oxígenos por fórmula bastan para que se presenten nuevas estructuras y propiedades magnéticas y eléctricas.

El origen de la desviación de la estequiometría ideal para compuestos A_2B -Oxígeno puede ubicarse principalmente en: la presencia de fases parásitas del tipo Ruddlesden-Popper (plenamente establecidas para los niquelatos

(ref.22)); variación en la relación 2 a 1 de A con B; valencia variable de B y defectos estructurales ocasionados por la adición de átomos de oxígeno, o bien por la sustracción de éstos en la celda. Todo lo anterior es, en principio, conocido y definido para una formulación en términos de los reactivos de partida, el tratamiento térmico de los productos y las condiciones de almacenamiento de los mismos.

2.4.1 LOS CUPRATOS DE LANTANO.

En el compuesto no sustituido de La, Cu y O, se ha conseguido mostrar que es posible la formación del óxido estequiométrico La_2CuO_4 (ref.25) con estructura ortorrómbica a temperatura ambiente; que es posible en la misma estructura preparar compuestos con vacancias tanto de La como de Cu (ref.27 y 28) y aun preparar compuestos con relación La/Cu =2, donde el número de átomos de oxígeno es mayor que 4 (ref.15), y por sustitución del lantano por un átomo de menor valencia, conseguir deficiencia de oxígeno en la estructura (ref. 26).

En los cupratos de lantano donde se han inducido vacancias de La o Cu mediante la relación de los reactivos de partida, se ha concluido (ref. 27) que pese al amplio intervalo en la relación La/Cu hay sólo una pequeña tolerancia para la desviación de 2 y que ésta es cercana al 1 % ; los compuestos obtenidos por encima o abajo de esta composición forman fases no puras. En el caso de las muestras que al terminar su período de preparación fueron enfriadas lentamente en atmósfera de O_2 , se observó una pequeña fracción superconductor, alrededor de 1 %,entre 30 y 40 K. Cuando estas mismas muestras se sometieron a altas presiones de O_2 y 600°C durante 12 horas, con enfriamiento lento, la fracción superconductor se incrementó al 30 %. Esto indica que la presencia de una fracción superconductor en estos compuestos está más asociada con la presencia de un exceso de oxígenos en la fórmula, que con la presencia de vacancias de La o Cu en la misma (ref.28). Por otro lado, se ha mostrado mediante difracción de neutrones a varias temperaturas (ref. 27), que en realidad existe una separación de fases, ambas ortorrómbicas, a 320 K y que la fase responsable de la transición superconductor es aquella rica en oxígeno.

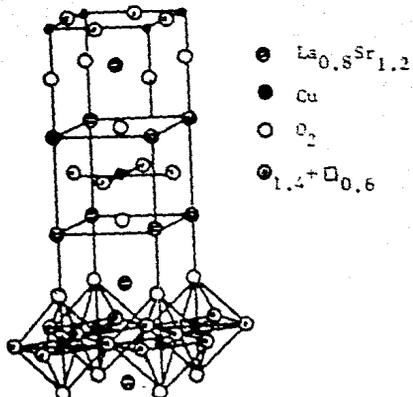


Fig. 2.11 Estructura tetragonal de K_2NiF_4 que muestra la localización de vacancias en $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CuO}_{3.4}$, propuesta por Nguyen et al, ref. 18.

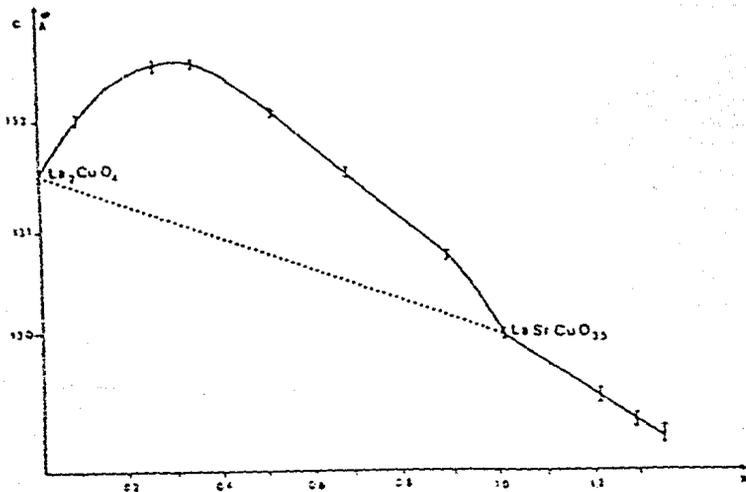


Fig. 2.12 Evolución del parámetro c como función del contenido de Sr para el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.6}$. Tomada de la ref.26

Las propiedades estructurales de los cupratos de lantano deficientes de oxígeno pueden estudiarse en aquellos compuestos donde el lantano es reemplazado por un catión A de menor capacidad de combinación con oxígeno. Así $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-(x/2)+\delta}$ es ya de entrada, una estructura K_2NiF_4 deficiente de oxígeno. La familia más estudiada de esta serie contiene como A al estroncio -su radio iónico es muy similar al de La^{3+} - lo que en principio le permitiría formar soluciones sólidas en un amplio intervalo de composiciones. Aquí pueden diferenciarse 3 intervalos de composición en términos de la estructura y estequiometría de oxígeno de los compuestos producidos (ref.26):

i) $0 \leq X \leq 0.10$. Para $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-(x/2)-\delta}$ en este intervalo, el compuesto presenta una celda ortorrómbica y parte de Cu(II) se ha oxidado a Cu(III); δ va de 0 a 0.030 (determinado por termogravimetría).

ii) $0.10 \leq X \leq 1.0$. Se observa una simetría tetragonal, el valor de δ incrementa pero en $X=0.33$ alcanza su valor máximo, $0.03 < \delta \leq 0.12$.

iii) $1.0 \leq X \leq 1.34$. Se observan los picos característicos de la celda tetragonal de LaSrCuO_4 y un análisis estadístico de de las imágenes de los cristales refleja lo que puede ser análogo a los compuestos de Ruddlesden-Popper pero con valores de n de 1, 4.5, 5, 4.6, 5.6 y 6.0. El valor de δ es cero para todos estos compuestos.

Como consecuencia de este trabajo, Nguyen et al. (ref.26) proponen una estructura ideal para el compuesto $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CuO}_{3.4}$ donde sólo existe Cu(II). En la figura 2.11 se observa la selección de los sitios vacantes obtenido por refinamiento del patrón calculado, comparándolo contra el observado mediante difracción de electrones.

Del mismo análisis de las estructuras se observa que los átomos de Cu no están significativamente desplazados de sus posiciones ideales, mientras que el ligero desplazamiento de Sr, La y O no es suficiente para producir reflexiones de superestructura, tales desplazamientos son inducidos por un cierto grado de ordenamiento de las vacancias de oxígeno. En la explicación de Nguyen et al. (ref.23), el problema de la existencia de vacancias de oxígeno y Cu(III) puede

ubicarse en términos de una competencia: por un lado la tendencia a preservar una estructura estequiométrica tipo K_2NiF_4 , como la de La_2CuO_4 y $LaSrCuO_4$, y por otro la tendencia a formar una estructura con defectos, con ordenamiento de las vacancias de oxígeno. Cerca del compuesto estequiométrico ($X \ll 1$), la tendencia a la estequiometría es favorecida y las vacancias formadas a partir de la composición nominal, que involucra a Cu(II) solamente, son parcialmente balanceadas por la oxidación de Cu(II) a Cu(III). Para $x \geq 1.0$ los compuestos estequiométricos La_2CuO_4 o $LaSrCuO_4$ no pueden ser estabilizados y aparecen diferentes microfases.

La evolución del parámetro c con la composición para los compuestos de la serie $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$, parece ser un reflejo de la competencia anteriormente señalada. De La_2CuO_4 a $La_{0.7}Sr_{1.3}Cu^{II}O_{3.5}$ es de esperarse un descenso continuo de c con el incremento de X -el contenido de Sr- debido al aumento en las vacancias de oxígeno. La gran desviación exhibida por los compuestos en el intervalo donde existe Cu(III), con respecto a la línea para los compuestos con Cu(II), además del máximo observado en $X=0.33$, corresponde con el hecho de que hay un incremento en δ . Así la relación c/a incrementa con el cociente Cu(III)/Cu(II). En la fig. 2.12 puede también observarse que después de $X=1.0$ (caso estequiométrico), el descenso en c es totalmente lineal.

2.4.2 LOS NIQUELATOS DE LANTANO.

La presencia de defectos y no estequiometría para niquelatos de lantano no sustituidos ha sido tratada por J. Choisnet et al. (ref. 29) por una técnica parecida a la del inciso anterior. Los patrones fueron tomados en la mayor parte de los casos de monocristales. Cuando se estudiaron compuestos deficientes de lantano, $La_{1.9}NiO_{4-y}$, se propone que se acarrea una descompensación de carga que es balanceada por la generación de huecos y vacancias de oxígeno. Para la localización de las vacancias de oxígeno, los autores proponen que éstas se presentan en la posición O_1 de la figura 2.13.

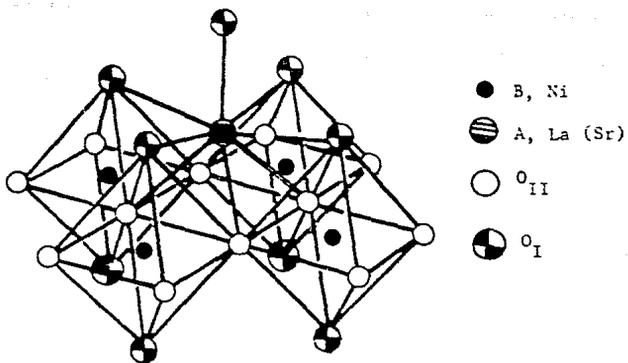


Fig. 2.13 Octaedros en el plano basal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$. Los oxígenos I son señalados como aquéllos donde se localizan las vacancias de oxígeno. Tomada de la ref.31

Comp	a (Å)	c (Å)	c/a	$\psi_{La^{3+}}$	t
LaSrAlO ₄	3.761	12.649	3.363	2.586	0.978
LaSrVO ₄	3.87	12.65	3.270	2.563	0.914
LaSrCrO ₄	3.85	12.50	3.25	2.549	0.928
LaSrMnO ₄	3.804	13.10	3.44	2.637	0.901
LaSrFeO ₄ *	3.88	12.76	3.29	2.602	0.922
LaSrCoO ₄	3.806	12.503	3.285	2.626	0.989
LaSrNiO ₄	3.80	12.51	3.292	2.521	0.935
La ₂ CoO ₇	3.896	12.66	3.249	2.581	0.852
La ₂ NiO ₇	3.855	12.652	3.282	2.558	0.867
La ₂ CoO ₉	3.807	13.17	3.459	2.55	0.861
La ₂ La ₂ Co ₂ O ₉	3.784	12.624	3.336	2.539	0.861
La ₂ La ₂ Ni ₂ O ₉	3.756	12.87	3.426	2.54	0.877
PrSrAlO ₄	3.732	12.54	3.36	2.523	0.966
PrSrCrO ₄	3.836	12.377	3.226	2.485	0.909
PrSrFeO ₄	3.838	12.397	3.232	2.511	0.906
Pr ₂ NiO ₇	3.845	12.44	3.235	2.53	0.857
NdSrAlO ₄	3.726	12.49	3.352	2.504	0.963
NdSrCrO ₄	3.834	12.36	3.223	2.501	0.919
NdSrMnO ₄	3.768	12.98	3.445	2.461	0.888
NdSrFeO ₄	3.846	12.594	3.274	2.521	0.908
NdSrNiO ₄	3.786	12.26	3.238	2.448	0.922
Nd ₂ NiO ₇	3.810	12.31	3.231	2.491	0.844
GdSrAlO ₄	3.701	12.362	3.360	2.442	0.952
GdSrCrO ₄	3.823	12.263	3.207	2.442	0.902
GdSrMnO ₄	3.754	12.87	3.428	2.418	0.881
GdSrFeO ₄	3.853	12.554	3.258	2.523	0.908
GdSrNiO ₄	3.768	12.23	3.245	2.416	0.916
Gd ₂ CuO ₇	3.89	11.85	3.046	2.452	0.876

Tabla 2.1 Parámetros de la celda tetragonal de óxidos A₂BO₄, $\psi_{La^{3+}}$ y factor de tolerancia t (Poix), para compuestos que presentan la estructura de K₂NiO₄. Tomada de ref. 4.

M _x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol _{me} (Å ³)	T _{cmd} (K)
La _{2-x} M _x CuO _{4-y}					
Ba .05	3.787 $\sqrt{2}$	3.803 $\sqrt{2}$	13.192	189.89	NS
.10	3.785	Tetragonal	13.244	189.74	27.0
.15	3.784	"	13.285	190.22	31.5
.20	3.784	"	13.323	190.77	25.0
Sr .05	3.783 $\sqrt{2}$	3.803 $\sqrt{2}$	13.163	189.72	NS
.10	3.783	Tetragonal	13.209	189.04	29.5
.15	3.773	"	13.224	188.25	38.0
.20	3.777	"	13.231	188.75	32.0
Ca .05	3.784 $\sqrt{2}$	3.803 $\sqrt{2}$	13.149	188.07	NS
.10	3.780	Tetragonal	13.158	188.0	20.0
.15	3.779	"	13.184	188.02	19.5
.20	3.790	"	13.159	188.0	22.5 (low)
Nd .08		Orthorhombic		—	NS
.11		Tetragonal		—	16
.41		"		—	18
Pb .10	3.804	Tetragonal	13.191	190.58	NS
.30	3.792	"	13.158	189.10	NS

Tabla 2.2 Parámetros de celda tetragonal de algunos cupratos de lantano que han sido estudiados en relación con las propiedades superconductoras de La_{2-x}M_xCuO_{4-y}. Tomada de ref. 20.

Ubicando a la celda de K_2NiF_4 en un modelo puramente electrostático, los óxidos $La_{2-x}B_xNiO_{4-y}$ presentan capas con exceso de carga positiva: LaO . Simultáneamente existen bloques de perovskitas con exceso de carga negativa: $LaBO_3$. En el esquema de este modelo pueden analizarse las consecuencias de no estequiometría en las capas y los bloques

i) No estequiometría en "bloques de $LaNiO_3$ ". El exceso de carga negativa puede ser compensado de dos maneras: oxidación parcial de átomos B, $B(II) \rightarrow B(III)$, atrapando huecos; o por vacancias de oxígeno. Lo que se sabe al respecto es que ambas están presentes y que su extensión depende de las condiciones de síntesis, aunque en comparación con Cu, ciertamente hay una mayor tendencia a la estabilización de $Ni(II)$, que se acompaña de la dificultad de tener al Ni en coordinación menor que 6 (que se presentaría debido a las vacancias de oxígeno).

ii) No estequiometría en las "capas de LaO ". Aquí la compensación por exceso de carga positiva puede darse por reemplazamiento de La por uno de menor carga o bien por una vacancia de La^{3+} . por otro lado la presencia de vacancias catiónicas y aniónicas formando defectos de Schottky es típica en óxidos de metales de transición con estructura de NaCl. El carácter bidimensional de los óxidos La_2MO_4 está fuertemente correlacionado con la no estequiometría de las "capas LaO ", ésta implicaría un debilitamiento del enlace a través de las uniones $La-O-M$ que mantienen juntas a las capas de MO_2 y LaO .

CAPITULO 3. PROPIEDADES MAGNETICAS Y DE TRANSPORTE ELECTRICO DE OXIDOS A_2BO_4 CON ESTRUCTURA DE K_2NiF_4

3.1 TRANSPORTE ELECTRICO.

Aunque los óxidos con estructura K_2NiF_4 son conocidos desde alrededor de 1950, no es sino hasta la década de los años 70, cuando se establece el carácter bidimensional de sus propiedades magnéticas, que sus estudios adquieren mayor relevancia. Ahora se sabe que este carácter de baja dimensionalidad se extiende también al comportamiento eléctrico (ref.30) y a sus propiedades ópticas -reflectividad- (ref 31). Una dificultad que ha estado presente al realizar cualesquier tipo de estudios es estos materiales es que todas las propiedades resultan ser muy sensibles a la estequiometría de las muestras (ref. 32 y 34), y aun los experimentos realizados sobre monocristales el valor de la propiedad medida ha mostrado la misma sensibilidad (ref. 35) ante la situación de estequiometría.

Las propiedades eléctricas para diferentes óxidos con la estructura tetragonal de K_2NiF_4 , referidos como perovskitas laminares, muestran un comportamiento diferente que estas últimas. Para los óxidos A_2BO_4 , no existe aquél que muestre un comportamiento metálico para todo intervalo de temperaturas; aun La_2CuO_4 , caracterizado originalmente como metálico (ref. 36) muestra a temperatura ambiente una resistividad de $0.1 \Omega \text{ cm}$ y en bajas temperaturas muestra ordinariamente un comportamiento de semiconductor (ref.12 y 37). Más interesante aún resulta el hecho de que algunas perovskitas metálicas tridimensionales como $LaNiO_3$, $La_{0.5}Sr_{0.5}CO_3$ y $La_{0.5}Sr_{0.5}VO_3$, cuando son incorporadas en la estructura típica de K_2NiF_4 como La_2NiO_4 , $SrOLa_{0.5}Sr_{0.5}CO_3$ y $SrOLa_{0.5}Sr_{0.5}VO_3$, muestran resistividades que son de 10^2 - 10^4 veces mayores que en la fase de perovskita, aunque magnéticamente muchas veces su comportamiento sea similar (ref. 38); $BaPbO_3$ es metálico, con

resistividades del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, mientras que Ba_2PbO_4 es un excelente aislante con $\rho > 10^6 \Omega \text{ cm}$.

3.2 PROPIEDADES MAGNETICAS.

Los óxidos que poseen estructura de K_2NiF_4 muestran una amplia gama de propiedades magnéticas. Algunos como Ca_2MnO_4 muestran un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance, mientras que el mismo no ha podido ser plenamente establecido para La_2NiO_4 (ref 12 y 16), en éste, en cambio, se ha probado la existencia de un antiferromagnetismo cantedo (ref. 35). En óxidos como $\text{LaSr}_3\text{Co}_2\text{O}_8$ se sabe que existe un verdadero ferromagnetismo con temperatura de Curie bien definida. También se sabe de interacciones ferromagnéticas bidimensionales en $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{MnNiO}_8$ y en $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{MnCoO}_8$ y sus análogos ferromagnetos tridimensionales $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ y $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ (ref.4). Por otro lado, se sabe que la estructura K_2NiF_4 estabiliza preferencialmente ciertos estados de espín de los iones de metales de transición, sin embargo se ha observado que la sustitución de ciertas especies químicas provoca transiciones entre estos estados, lo que a su vez acarrea consigo distorsiones estructurales como se observa en $\text{La}_2\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$, donde el efecto Jahn-Teller actúa sobre el ion Ni^{3+} (ref.40). Al igual que en el caso de transporte eléctrico, las propiedades magnéticas de todos estos compuestos son variablemente sensibles a la no estequiometría de oxígeno; se sabe por ejemplo que la temperatura de Néel de La_2CuO_4 tratado en aire a 750°C es aproximadamente de 260 K, mientras que si la muestra es tratada a la misma temperatura pero en atmósfera de N_2 , la misma es de 326 K (ref 41); para este mismo compuesto se ha reportado que la T_N , para monocristales que no han recibido tratamiento térmico vale 50 K y tratando el cristal a 400°C en aire la transición aparece a 150 K (ref.42). Aun más, Vaknin et al. (ref.43), señalan que para que el ordenamiento antiferromagnético se dé es necesario que exista una pequeña concentración de vacancias de oxígeno, $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$, ($y>0$).

3.3 TRANSPORTE ELECTRICO Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE CUPRATOS DE LANTANO.

Para La_2CuO_4 la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura muestra una dependencia muy débil hasta una temperatura de 100 K, por debajo de ésta el compuesto se comporta como un semiconductor. En la vecindad de 530 K la resistividad exhibe un ligero máximo asociado con la transición ortorrómbica-tetragonal. A temperatura ambiente el coeficiente de Seebeck es positivo y aparentemente independiente de la temperatura (ref.12, 36 y 39). Un caso del que no se abundará más es el que se relaciona con la presencia de transición superconductor en el compuesto $\text{La}_2\text{CuO}_{4.8}$, obtenido por tratamiento del cuprato (polvo o monocristal) en altas presiones de oxígeno y con una estequiometría que correspondería a $\text{La}_2\text{CuO}_{4.13}$ (ref.27).

Los estudios de susceptibilidad magnética en muestras policristalinas de La_2CuO_4 , realizados por Saez Puché et al. (ref.44), muestran que la susceptibilidad magnética χ es independiente de la temperatura en el intervalo de 80 a 300 K, y que para este mismo intervalo es también prácticamente independiente del campo aplicado. Los monocristales de La_2CuO_4 , aunque muestran las mismas características eléctricas y magnéticas que las muestras policristalinas, exhiben una considerable anisotropía en la magnitud de sus respuestas; la resistividad en el plano a,b es aproximadamente 100 veces mayor que en la dirección perpendicular. La resistividad en ambas direcciones muestra también un cambio muy pronunciado alrededor de 260 K y que ha sido asociado con la transición antiferromagnética en T_H . Los valores de la susceptibilidad magnética de La_2CuO_4 , tratado en aire, muestran una apreciable diferencia cuando son medidos en dirección de los planos de CuO_2 y cuando se hace en la dirección perpendicular, en esta última las señales aparecen con mayor intensidad. De igual forma existe anisotropía en la termopotencia y en los valores de los coeficientes de expansión térmica (ref.41).

La estructura magnética de $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$, propuesta por Vaknin et al. (ref.43) con base en estudios de difracción de neutrones, muestra que existen capas de Cu con espines ordenados ferromagnéticamente alternándose a lo largo de $[1,0,0]$ y

con los espines alineados en la dirección $[0,0,1]$ de la celda ortorrómica (ver la fig. 3.1). De igual forma, los estudios en monocristales han revelado un antiferromagnetismo cantedo en $\text{La}_2\text{CuO}_4(0.2^\circ \text{ a } 0 \text{ K})$ por debajo de T_N , fuera de los planos de CuO_2 , con nula magnetización espontánea como consecuencia de la alternancia en el alineamiento a lo largo de eje b . Para valores de campo aplicado muy elevados aparece un pequeño momento magnético de alrededor de $3 \times 10^{-3} \mu_B / \text{Cu}$ a 0 K en dirección paralela al eje b .

Los cupratos de lantano sustituidos que han sido objeto de un estudio más intenso son aquellos en los que el estroncio reemplaza al lantano para producir una solución sólida de fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ con límite de solubilidad para Sr en $X=1.2$.

En el intervalo de $0 \leq X \leq 0.16$, N. Nguyen et al. (ref.18) observan que para las muestras tratadas al aire, la conductividad a temperatura ambiente se incrementa con la concentración de Sr, asociando este incremento con la presencia de mayor cantidad de Cu^{3+} ; el valor de la termopotencia permanece positivo e incrementa de manera lineal con la temperatura pero decreciendo conforme la concentración de δ aumenta (la fórmula propuesta para la solución sólida es $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$). La susceptibilidad magnética es casi independiente de la temperatura para todos los valores de X en este intervalo. En la región de altas temperaturas los compuestos que fueron tratados en aire y en oxígeno muestran una caída brusca en la conductividad que ha sido asociada con la pérdida de oxígeno en las muestras, que ocurre en el mismo intervalo de temperaturas. Ver las fig. 3.2, 3.3 y 3.4. Por encima de 650 K las muestras recuperan oxígeno y de nueva cuenta se incrementa la conductividad de las mismas.

En el intervalo de $0.16 \leq X \leq 0.5$ las muestras exhiben un comportamiento de transporte eléctrico característicamente metálico, con una variación aproximadamente lineal de la ρ con la temperatura; la termopotencia es baja ($5 \mu\text{V/K}$), como la de los metales, y la χ aumenta con X hasta llegar a 0.33 donde hay un máximo en δ (0.23). Para $0.5 \leq X \leq 1.2$ los materiales muestran un

comportamiento de tipo semiconductor y los valores de σ disminuyen con la cantidad de Cu^{3+} calculado. En el intervalo de altas temperaturas ($T > 500$ K) la conductividad σ se incrementa notablemente para las muestras tratadas en atmósfera de O_2 . Por análisis termogravimétrico se sabe que estas muestras, particularmente $X=1.2$, absorben grandes cantidades de oxígeno.

Las muestras tratadas en atmósfera de O_2 muestran en general valores más altos de la conductividad, asociando esta tendencia con el incremento de la cantidad de Cu(III) , algunas muestra inclusive ($X=0.5$ y 0.666), que oxigenadas muestran un comportamiento metálico, se exhiben como semiconductoras después de haber sido tratadas al vacío. Con excepción de las muestras con $X=1.0$ y 1.2 , que absorben mucho oxígeno, la conductividad no mejora apreciablemente con respecto a aquella que tiene $X=0.33$ (ésto mismo se extiende tanto para las muestras al aire como para las tratadas en O_2) y ésto se debe (ref.18) a un máximo en el valor de δ alrededor de 0.23 , asociado con la correspondiente cantidad de Cu(III) compatible con la estabilidad de la celda. Para $X=1.2$ el gran incremento en la conductividad de las muestras oxigenadas está relacionado con la desaparición de señales de superestructura observadas por difracción de electrones y atribuidas a un ordenamiento de las vacancias aniónicas.

Para muestras no superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, en la región de bajas temperaturas ($T \leq 8$ K para $X=0.02$ y $T \leq 2.5$ K para $X=0.05$), Eilmann et al. (ref.45) encuentran que las medidas de transporte eléctrico son adecuadamente descritas por la relación

$$\rho(T) = \rho_0 \exp (T_0 / T)^\beta \quad \langle \text{ec. 3.1} \rangle$$

para $X=0.02$, $\beta = 1/2$ y $T_0 = 74$ K; para $X=0.05$, $\beta = 1/4$ y $T_0 = 645$ K. Este desplazamiento en el comportamiento de tipo Mott (ref.46) es interpretado por los autores como una consecuencia del incremento en las interacciones de los portadores de carga, de forma que en $X=0.05$ la concentración de huecos se ha incrementado en tal cantidad que ahora el efecto de apantallamiento no puede

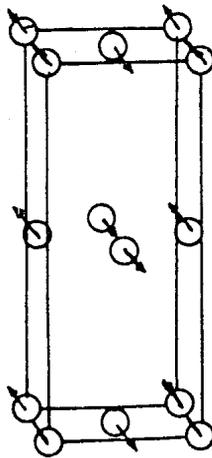


Fig. 3.1 Estructura magnética de espín propuesta para $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ antiferromagnético. Sólo se muestran los sitios de Cu de la celda ortorrómbica. Tomada de la ref.43.

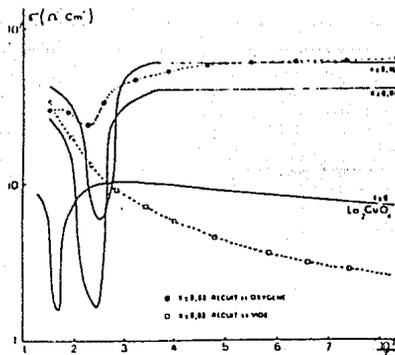


Fig. 3.2 Variación de la conductividad eléctrica como función de $1/T$ para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.6$). Los círculos llenos son de muestras tratadas en oxígeno; los círculos en blanco son de muestras tratadas en vacío. Tomada de la ref 18.

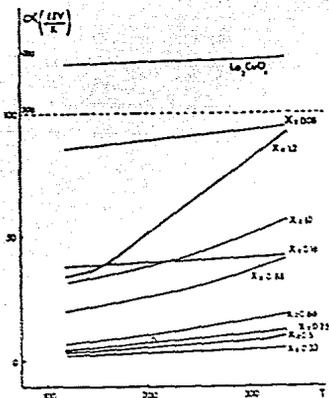


Fig. 3.3 Comportamiento de la termopotencia α como función de la temperatura (K) para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.2$). Las muestras fueron templadas al aire. Tomada de la ref. 18.

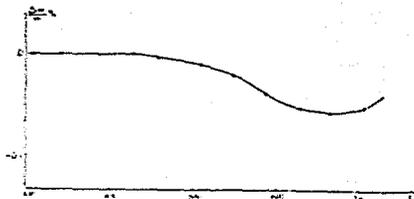


Fig. 3.4 Termogravimetría de La_2CuO_4 . La escala de temperaturas es en Kelvin. Tomada de la ref.18.

darse (cabe aquí señalar que en $X=0.05$ aparece transición superconductor). El resultado anterior no es justamente el esperado, una vez que estos materiales han mostrado una naturaleza esencialmente bidimensional. Un comportamiento similar con $\beta=1/4$ es reportado por Nguyen et al. (ref. 18) para los mismos compuestos pero ahora con altas concentraciones de Sr, $X=0.88, 1.0$ y 1.2 y en el intervalo de $120 \leq T \leq 360$ K.

3.4 TRANSPORTE ELECTRICO Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS NIQUELATOS DE LANTANO

El compuesto La_2NiO_4 con estructura del tipo K_2NiF_4 presenta estructuralmente capas de LaNiO_3 (perovskita), separadas por capas del tipo LaO (sal de roca). Aunque LaNiO_3 es un compuesto que exhibe paramagnetismo de Pauli y es metálico en su comportamiento eléctrico, La_2NiO_4 es un óxido que muestra transición semiconductor-metal a temperaturas relativamente altas, 500 K. Un hecho que resulta interesante es la manera en la que se modifica el comportamiento eléctrico de los niquelatos de lantano en estructura de perovskitas laminares. LaNiO_3 y La_2NiO_4 pueden formar una serie homóloga de óxidos de fórmula general $\text{La}_{n-1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ similar a la serie que forman los óxidos SrTiO_3 y Sr_2TiO_4 y que se conoce como serie de Ruddlesden-Popper. Para $n=2$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ y $n=3$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, se observa que las propiedades eléctricas y magnéticas, que muestran ser francamente bidimensionales para La_2NiO_4 , tienden a un comportamiento tridimensional -por analogía- conforme se incrementa el número de capas de LaNiO_3 (ref.47). Una representación de esta tendencia puede notarse de las figuras 3.5 y 3.6.

Las muestras policristalinas de La_2NiO_4 muestran un carácter metálico por encima de 600 K, por debajo de esta temperatura la conductividad se comporta como la de un proceso térmicamente activado con energías en el intervalo de 0.05 y 0.10 eV (ref. 4 y 12). Los resultados obtenidos para las medidas eléctricas y magnéticas han mostrado ser fuertemente dependientes, tanto de las condiciones de preparación de las muestras como de la cantidad de Ni(III) y la presión parcial de O_2 en que se realizan las mediciones. M. Sayer y P.

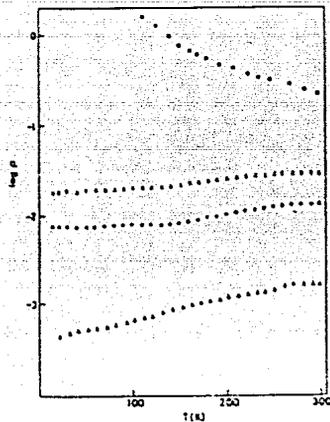


Fig. 3.5 Log ρ vs Temperatura para LaSrNiO_4 (cuadros), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (cruces), $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (círculos) y LaNiO_3 (triángulos). Tomada de la ref. 47.

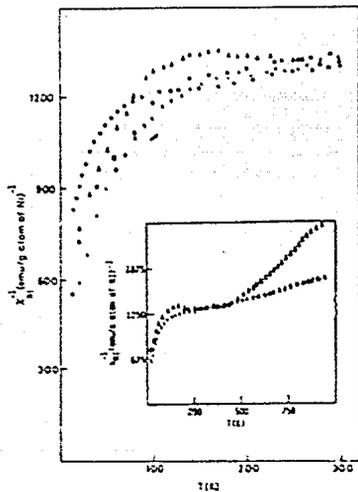


Fig. 3.6. Variación de $1/\chi$ con la temperatura para LaSrNiO_4 (cuadros), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (cruces), $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (círculos) y LaNiO_3 (triángulos). Tomada de ref.47.

Odier (ref 34) prepararon muestras policristalinas de La_2NiO_4 con diferentes presiones parciales de O_2 y cuantificaron yodométricamente la cantidad de Ni(III) en las mismas. Mediante difracción de rayos X de los polvos se muestra que hay una clara dependencia de la relación c/a de la celda unitaria con la presión parcial de oxígeno a la que la muestra fue tratada a 1000 K. La relación c/a decrece conforme lo hace la presión de O_2 y para presiones en el orden de 10^{-7} Pa, se obtiene una estructura ortorrómbica que es inestable ante la exposición al aire a 300°C . En el intervalo de 150 a 300 K los autores (ref. 34) obtienen una aceptable linealidad para la obtención de la energía de activación para las muestras tratadas en aire; sus resultados muestran que en este intervalo de temperaturas ésta vale 0.092 ± 0.005 eV. Por debajo de este intervalo, la energía de activación cambia con la temperatura y a 30 K valdría entre 0.01 y 0.02 eV. Cuando las muestras se someten a una menor presión de oxígeno, se incrementa la E_a y finalmente para una presión parcial de O_2 de 10^{-7} Pa la conductividad a 300 K se reduce por factor de 100. Ver fig 3.7

Para temperatura ambiente la conductividad de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$ se comporta como una función de la forma $\sigma \approx (P)^{0.14}$. La temperatura de transición semiconductor-metal muestra igualmente ser una función de la presión parcial de O_2 , decreciendo conforme esta última incrementa. Ver la fig. 3.8

Los porcentajes de Ni(III) para las muestras obtenidas al aire y en oxígeno van de 2 a 12 % en peso, y para las muestras obtenidas bajo presión de O_2 reducida es de 0.7% .

Un análisis que Sayer y Odier (ref. 34) hacen particularmente válido para las muestras reducidas de La_2NiO_4 , los lleva a proponer que el comportamiento del transporte eléctrico resultante es la suma de dos contribuciones: por un lado un proceso térmicamente activado, por otro, el efecto de *hopping* al nivel de Fermi dentro de la banda de impurezas que resulta del comportamiento tipo Mott (ver fig. 3.9).

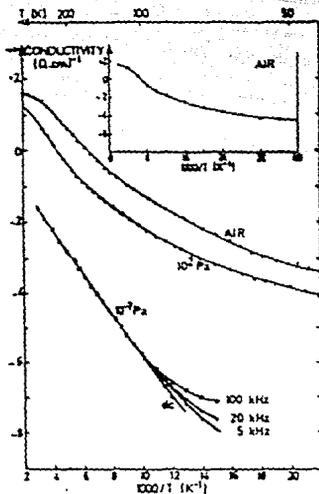


Fig. 3.7 Conductividad eléctrica a baja temperaturas para La_2NiO_4 con diferente atmósfera de tratamiento (oxígeno). El cuadro insertado muestra la conductividad del compuesto templado al aire como función de $1/T$. Tomada de la ref.34.

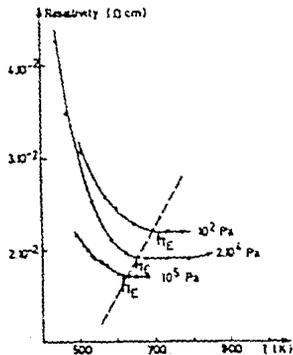


Fig. 3.8 Evolución de la temperatura de transición metal-semiconductor como función de la presión parcial de oxígeno. T_E es la temperatura por encima de la que la conductividad es metálica. Tomada de la ref. 34.

El valor de la termopotencia para $T < 300$ K es pequeño, $\approx 10 \mu\text{V/K}$, aunque en el signo de la misma difieren varios autores (ver las ref. 34, 36 y 39). En términos del modelo propuesto por Sayer y Odier esta variabilidad en signo es una consecuencia de las dos contribuciones a la conductividad total de La_2NiO_4 . Por encima de 300 K hay una tendencia diferente en el coeficiente de la termopotencia y por encima de 600 K éste es ya francamente positivo.

Los experimentos realizados sobre monocristales de La_2NiO_4 , en muestras tratadas al aire y en atmósfera de CO_2 , revelan que no existe un cambio estructural en La_2NiO_4 que parezca estar relacionado con la temperatura de transición semiconductor-metal (mediante calorimetría diferencial de barrido), y por otro lado, que esta transición es de un franco carácter bidimensional y ocurre en el plano basal Ni-O alrededor de 500 K (ref. 30). Ver la Fig 3.10. Cabe aquí señalar que originalmente este fenómeno fue solamente observado durante el calentamiento de la muestra y que recientemente con el crecimiento direccionado de monocristales se muestra el mismo comportamiento, ligeramente desplazado a mayores temperaturas y con histéresis (Ref. 62).

En algunos monocristales de La_2NiO_4 esta curva no se repite para el proceso de enfriamiento de la muestra, en su lugar aparecen valores más altos de la resistividad en una trayectoria que depende de la temperatura a partir de la que se comenzó el enfriamiento. A la fecha esta irreversibilidad permanece sin explicación.

El antiferromagnetismo de La_2NiO_4 y otros compuestos con la misma estructura de K_2NiF_4 , es conocido desde 1962 (ref 49). Este comportamiento magnético está asociado con el *intercambio* entre los iones magnéticos de las capas de perovskita de la estructura de los compuestos. Para La_2NiO_4 , Smolenskii et al. (ref. 49) encuentran un valor de $\theta = -500$ K, con un momento magnético efectivo de $\mu = 3.7 m_B$ ($\mu_{\text{teórico}} = 2.83$).

Las mediciones de susceptibilidad magnética sobre monocristales de La_2NiO_4

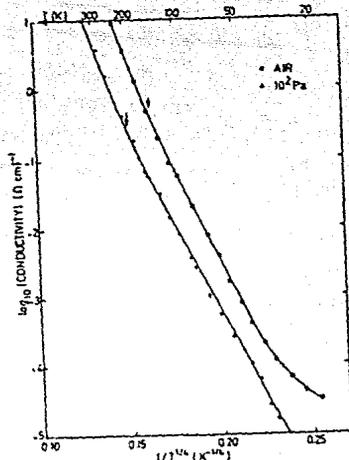


Fig. 3.9 $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$ para muestras de La_2NiO_4 templadas y ligeramente reducidas. Tomada de la ref.34.

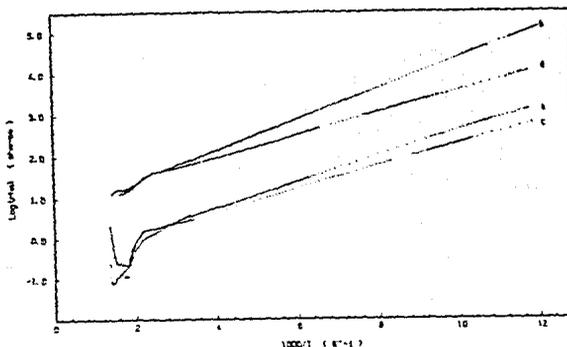


Fig. 3.10. Comportamiento de la resistividad de monocristales de La_2NiO_4 como función de la temperatura (los datos se tomaron con T en ascenso). a) Para muestras sin tratamiento con la corriente dirigida en el plano basal ($E_G=0.061$ eV); b) con corriente a lo largo de $\langle 001 \rangle$ ($E_G=0.074$ eV); c) tratado a 1470 K y 125 horas en CO_2 y con corriente dirigida en el plano ($E_G=0.054$ eV); como c) pero con corriente sobre $\langle 001 \rangle$ ($E_G=0.052$ eV). Tomada de la ref. 30.

estequiométrico, realizadas por Buttrey et al. (ref. 48) revelan la presencia de un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance y de carácter cuasibidimensional. La fig. 3.11, muestra dependencia de los valores de χ con el campo aplicado y exhibe la anisotropía del material. En la fig. 3.12 se muestra la dependencia de χ_H (susceptibilidad con campo H aplicado a lo largo del eje c), con la estequiometría de oxígeno en $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, en ésta puede verse que conforme $\delta \rightarrow 0$ la χ_H se hace más independiente de la temperatura.

De las muestras analizadas por los autores aquellas con 0.5% atómico de Ni(III) exhibió la más pronunciada anisotropía magnética. La temperatura de ordenamiento magnético es de 204 K y adicionalmente se observa un débil momento ferromagnético a lo largo del eje c que sugiere que La_2NiO_4 es un antiferromagneto cantedo (ref. 48).

Los resultados de dispersión de neutrones sobre monocristales de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ con $\delta=0.05$, relizados por Aeppli y Buttrey (ref. 51) han mostrado que la no estequiometría en oxígeno de este compuesto debe estar asociada necesariamente a fenómenos intersticiales. Para este mismo compuesto los citados autores encuentran una transición tetragonal-ortorrómbica que ocurre a 240 K, con ligera histéresis. La estructura magnética de La_2NiO_4 obtenida (fig. 3.13), indica que los momentos magnéticos se ordenan paralelamente con a (recordar que en La_2CuO_4 el ordenamiento es a lo largo de c y se alternan en a, ver la fig. 3.1. La temperatura de Néel obtenida es de 70 K para una $\delta=0.05$. Desde T_N y hasta $T_S=240$ K se observa un descenso en la longitud de correlación conforme se incrementa la temperatura, de forma que la misma decrece de 50 a 10 \AA para el caso bidimensional.

Los niquelatos de lantano sustituidos que han sido objeto de más intenso estudio son aquellos en los que el lantano es remplazado por bario o estroncio (ref. 52-57); en éstos, con excepción de los trabajos de Kakoi et al. (ref 58), que estudian propiedades magnéticas en $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ con $x=0.2$, todos los demás centran su atención en las propiedades estructurales y de transporte eléctrico.

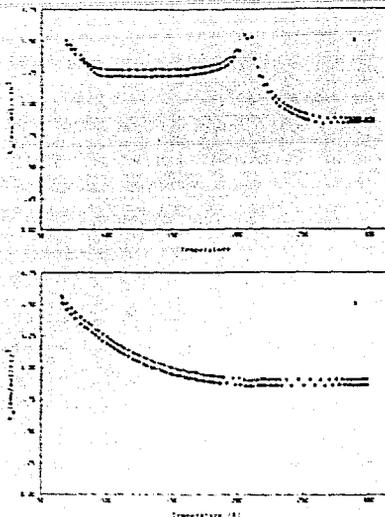


Fig. 3.11 χ vs Temperatura para monocristales de La_2NiO_4 tratados en oxígeno ($\log f_{\text{O}_2} = -4.6$) y $T = 1470$ K. Para el caso a el campo se alineó a lo largo del eje c; para el cuadro b el campo se orientó con el plano basal. En cada caso la secuencia superior de puntos es para $H = 5000$ G y la inferior para $H = 6500$ G. Tomada de la ref. 48.

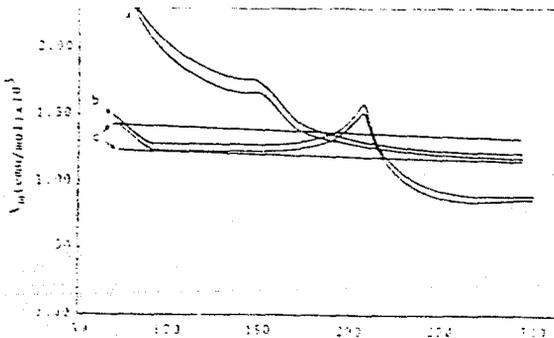


Fig. 3.12 χ vs Temperatura (K) para 3 monocristales de La_2NiO_4 a) $\delta \approx 0.10$ b) $\delta \approx 0.005$ y c) $\delta \approx 0$. El campo se alineó con el eje c y para cada caso la curva superior es para $H = 5000$ G y la inferior para $H = 6500$ G. Tomada de la ref. 48.

En el intervalo de altas temperaturas , $0 \leq T \leq 850^\circ \text{C}$, Khairy et al. (ref. 54) muestran que la resistividad de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, en muestras preparadas al aire y templadas a temperatura ambiente, disminuye con el parámetro X. Las muestras reportadas exhiben una progresiva transición desde un comportamiento semiconductor hasta el de un régimen metálico para $X=0.80$. Las energías de activación reportadas van de $\approx 0.086 \text{ eV}$ para $X=0.01$ hasta ≈ 0 para $X > 0.80$. En los términos del trabajo citado, la razón por la que la resistividad de LaSrNiO_4 es casi el doble de la de la perovskita LaNiO_3 (donde todo el Ni trivalente), debe ser asociada con la presencia de vacancias de oxígeno en la dirección de eje c, a lo largo de la cual ocurre esencialmente el transporte de carga. Adicionalmente se observa, en el régimen semiconductor con $X \leq 0.60$, una linealidad entre la resistividad de la muestra y el cociente c/a , asociado con la distorsión de los octaedros NiO_6 , de forma que a mayor elongación de éstos corresponden muestras menos resistivas a temperatura ambiente.

Los experimentos de termopotencia para $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, realizados por Ishikawa et al. (ref.57) muestran que para toda $X \leq 1.0$, los compuestos son conductores de tipo p a bajas temperaturas, mientras que para temperaturas moderadamente altas se comportan como de tipo n, siendo menor esta temperatura conforme la X se incrementa.

En mediciones eléctricas realizadas controlando la presión de oxígeno en muestras policristalinas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, para $X=0$ y 1.20, Ishikawa et al. (ref. 56) muestran que las resistividades de las muestras no son dependientes de la presión de oxígeno por debajo de 581 K y para un intervalo de presiones de 100 a 58000 Pa. Por encima de 673 K, ρ decrece al aumentar la presión de oxígeno. Lo anterior implica que la transición semiconductor-metal reportada por Rao et al. (ref. 30) para monocristales de La_2NiO_4 alrededor de 550 K, está ausente y que ésta no necesariamente debe relacionarse con la presión -y estequiometría quizá- de oxígeno de la muestra, o no al menos, para presiones mayores que 100 Pa de oxígeno. Adicionalmente, para presiones de 316, 3160 y

31600 Pa de O_2 se observan para $La_2NiO_{4+\delta}$ y $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ sendas transiciones semiconductor-metal a valores muy próximos de temperatura (≈ 650 K) en cada muestra. Esto sugeriría que la liberación de oxígeno de la celda puede no ser el fenómeno directamente relacionado con la aparición de dicha transición.

Recientemente ha habido varios reportes (ref. 58-61) que señalan la existencia de transición superconductor para monocristales de $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ con $X=0$ y 0.20, con $\delta \approx 0$. Las muestras para las que Kakol et al. (ref. 58-61) reportan este especial comportamiento, son sometidas en atmósfera de CO (5%)/ CO_2 (95%) a 1000° C durante varias horas, manteniendo una presión parcial de O_2 en el intervalo de $-13.3 \leq \log f(O_2) \leq -11.6$. Los procedimientos con los que ellos realizan sus mediciones, tanto eléctricas como magnéticas, no son justamente los convencionales. Las muestras son mantenidas durante 30-45 minutos en campo nulo a 60-70 K, para propiciar una supuesta desproporción del compuesto y dar lugar a la formación de una fracción minoritaria -alrededor del 4 %- del mismo, en la que coexisten una fase antiferromagnética y otra que es superconductor con una temperatura de transición máxima de 70 K. Una vez que el material se "desproporcionó" se incrementa el campo hasta el valor deseado; para realizar la siguiente medición de susceptibilidad se reduce el campo a $H_a=0$ y se cambia la temperatura, y así sucesivamente. En función del tratamiento térmico previo de la muestra y del reciclaje térmico en la celda de medición, las temperatura de transición reportadas van de 8 a 70 K, señalando que al menos se requiere de dos ciclos entre 4.2 y 68 K para que alguna señal de diamagnetismo sea observada. En los términos del trabajo de Kakol et al., los procedimientos de medición utilizados se justifican por la dificultad para estabilizar las fases que se originan a partir de 70 K, y que dan lugar a la aparición de una fracción de muestra con propiedades superconductoras (calculada por susceptibilidad en 1 %). Las medidas de resistencia eléctrica, realizadas sobre muestras que mostraron señales diamagnéticas, son difícilmente aceptables (experimentalmente). La temperatura de Néel reportada por los autores para $La_2NiO_{4+\delta}$ es de 650 K y es fuertemente dependiente del valor de δ , así para $\delta=0.06$ ellos reportan que desaparece el orden magnético.

En el mismo sentido, Ganguly et al. (ref. 87) reportan haber encontrado transición hacia diamagnetismo alrededor de 20 K para los compuestos $\text{La}_{1.9}\text{NiO}_{4.8}$, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4.8}$ y $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{4.8}$. preparados sin tratamiento especial alguno; sin embargo para estas mismas muestras ningún tipo de anomalía en las curvas de resistencia vs. temperatura hace pensar en la existencia de una fase mayoritaria que sea superconductora.

Un rasgo interesante que resulta de las mediciones magnéticas realizadas por Kakol et al. (ref. 58-61) es el que indica que para las muestras que fueron objeto de estudio no se advierte un carácter bidimensional deducible de susceptibilidad magnética, sino que por el contrario, las mismas exhiben una excelente isotropía. Lo anterior contrariamente a lo mostrado por varios autores que establecen, con base en mediciones eléctricas, magnéticas y ópticas, que el carácter bidimensional de los niquelatos de lantano es irrefutable. Cabe mencionar, sin embargo, que aunque lo anterior se sostiene tanto para muestras policristalinas como para monocristales, el intervalo de presiones de oxígeno al que son sometidas las muestras es diferente, para las mediciones más contundentes (ref 58), éstas se ubican en $-4.6 < \log f(\text{O}_2) \leq -8.50$. Lo cual de nueva cuenta, parece colocar el problema de anisotropía de los niquelatos de lantano en el terreno de la no estequiometría. Al respecto, estudios recientes sobre estructura magnética de muestras policristalinas de $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4.8}$, realizados mediante difracción de neutrones (ref. 88), muestran que para el caso estequiométrico, $\delta=0$, el compuesto en un antiferromagneto tridimensional a temperatura ambiente con $T_N = 330$ K; y que el exceso de oxígeno, $\delta>0$, rompe este estado para producir un ordenamiento bidimensional.

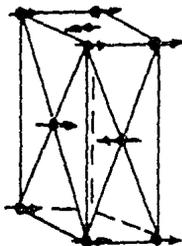


Fig 3.13 Estructura de espín para $\text{La}_2\text{NiO}_{4.8}$ antiferromagnético. Sólo se muestran los sitios de Ni de la celda tetragonal. Tomada de la ref. 51.

4.1 TECNICA DE SINTESIS.

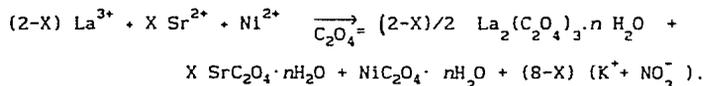
Las técnicas de preparación de los niquelatos de lantano que utilizan como reactivos a los óxidos y/o carbonatos de los cationes de la formulación, requieren de altas temperaturas (1100-1400°C), además de largos tiempos de reacción (unas 72 horas); con una o más etapas donde se realiza un remezclado de los polvos con el fin de mejorar la calidad del producto de la síntesis. Alternativamente se ha utilizado la mezcla de acetatos, abatiendo la temperatura y los tiempos de reacción (ref. 12 y 55); los mismos resultados han producido la coprecipitación de carbonatos y la pirólisis de nitratos (ref.63).

La utilización de coprecipitados como precursores de reacciones en estado sólido, presenta algunas ventajas con respecto al empleo de mezclas de óxidos. Las altas temperaturas de reacción y prolongados tiempos de exposición a que se debe recurrir cuando se parte de mezcla de óxidos, está en relación con el grado de mezclado y las velocidades de interdifusión de las especies deseadas en los productos. Así mediante la técnica de coprecipitación puede conseguirse un alto grado de homogeneidad en la mezcla, tamaño de partículas muy reducido y consecuentemente una velocidad de reacción mayor (ref. 64), ésto sin considerar la posibilidad de que los precipitados formen sales múltiples, donde, por supuesto, el mezclado será mucho más íntimo (en escala atómica). Las desventajas inherentes del método se presentan cuando los precipitados obtenidos tienen diferentes solubilidades; diferentes velocidades de precipitación, o cuando se forman soluciones supersaturadas de los reactivos a precipitar (ref.64).

La técnica utilizada para la preparación de las muestras del presente trabajo fue la de coprecipitación, utilizando como agente precipitante oxalato de potasio (Aldrich 99.9%). Los reactivos de partida fueron La_2O_3 (Aldrich 99.99%), NiO (Aldrich 99.9%) y $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrod). A partir de

éstos se prepararon soluciones de los nitratos correspondientes, utilizando para todos los fines agua desmineralizada (≈ 5 ppm de NaCl) y ajustando el valor de pH de las mismas a ≈ 5.5 con NaOH. Las soluciones se valoraron utilizando técnicas convencionales de química analítica: gravimétrica para lantano -precipitándolo como oxalato- complejométrica para estroncio -EDTA- y conductimétrica para níquel -dimetilgloxima- (ref. 85). La concentración final de las soluciones se buscó de forma que las imprecisiones en los volúmenes, a la hora de hacer las mezclas, no condujera a mayor error que si se pesaran los óxidos correspondientes en una balanza analítica. La concentración del precipitante, oxalato de potasio, fue de 1.25 M. (esta sal del ácido oxálico es la sustancia más soluble en agua de que se puede disponer fácilmente).

A partir de las soluciones valoradas de los nitratos de La, Ni y Sr se realizaron las mezclas correspondientes, de acuerdo con la ecuación :



Se utilizó material de vidrio convencional y en el caso particular de la adición del Sr se empleó una bureta con escala mínima en 0.02 ml.

Una vez realizada la mezcla , con agitación severa, se procedió a la adición del precipitante, cuidando que el ion oxalato quedara en un exceso $\approx 5\%$, ya que para mayor concentración del mismo se forma un complejo soluble con Ni (ref 67). Afortunadamente el complejo de níquel con oxalato es de un color verde, fácilmente detectable a simple vista. El valor del pH debe ser cercano a 5.0 para una precipitación cuantitativa de los cationes (ref. 65). Realizada la precipitación y ajustado el valor del pH con NaOH, se pone en "digestión" el sistema con el fin de concluir el proceso de precipitación de los cationes y de homogenizar el tamaño de los cristales. Se permite reposar a la mezcla, alrededor de 12 horas; se filtra al vacío y se lava, utilizando primero agua fría y finalmente etanol. Todos los productos de la reacción son muy solubles,

tanto en agua como en etanol, con excepción de los oxalatos de La, Ni y Sr:

$$K_{s, \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3} = 1 \times 10^{-27.7}$$

$$K_{s, \text{SrC}_2\text{O}_4} = 5.6 \times 10^{-8}$$

$$K_{s, \text{NiC}_2\text{O}_4} = 4.0 \times 10^{-10} \quad (\text{ref.66 y 67})$$

El precipitado obtenido es de un color verde-azulado muy tenue y las "aguas madres" son incoloras. Como prueba de la cuantitividad de la precipitación, se puede ensayar la presencia de níquel en las aguas del filtrado; con dimetilgloxima aparecerá una coloración rojiza sensible a concentraciones de níquel superiores a 10^{-6} M. La adición de ácido sulfúrico diluido en el filtrado, provocará la turbidez del mismo si es que existen cantidades apreciables de estroncio. El oxalato de lantano es extremadamente insoluble en el intervalo de pH que se utilizó. Para secar el precipitado se coloca en la estufa a 120° C y posteriormente se procede a una lenta calcinación del mismo, utilizando crisoles de alúmina, hasta conseguir una temperatura final de 900° C que perdura por 12 horas. Concluida esta fase se muelen en seco finamente los polvos y se pastillan a con una presión aproximada de 7 MPa, para someterlos a una calcinación final de 1350° C por 48 horas al aire. Todas las muestras obtenidas fueron templadas desde 1100° C hasta temperatura ambiente, utilizando para este propósito una placa de cobre de masa mucho mayor que la de las muestras obtenidas.

4.2 CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA.

La caracterización cristalográfica de los compuestos obtenidos se realizó mediante la técnica de difracción de los polvos en un equipo Siemens-Kristalloflex 810 con cátodo de Cu y radiación $K\alpha$. Para la obtención de los parámetros de la celda en los compuestos se utilizaron barridos de 0.5° por

minuto y un estándar interno de SiO_2 .

Los análisis de rayos X de las muestras, indican que a partir de 900°C y 48 horas de calcinación ya se encuentra formada la estructura de la fase deseada (ver la fig. 4.1), y que el patrón de difracción no es significativamente distinto al que se consigue con las muestras calcinadas a mayores temperaturas, sin embargo cuando las muestras son pastilladas y sinterizadas a 1100°C , se observa que al cabo de unas 48 horas las pastillas se han degradado hasta un polvo muy fino, de color negro. Esta situación se presenta también para las muestras obtenidas a partir de mezclas de óxidos y aun para las que fueron calcinadas a 1200°C por un periodo de 72 horas. A partir del espectro de difracción de rayos X, no se puede dar una respuesta contundente sobre el producto de degradación del sinterizado, ya que en éste no se perciben señales más intensas que indiquen la presencia de alguna fase extraña. Con base en el comportamiento del óxido de lantano en otros sistemas (ref 68 y 69), cabe suponer que existe una fracción de La_2O_3 remanente y que el que la pastilla se pulverice obedece a la gran afinidad de parte de este reactivo hacia el CO_2 del ambiente. Por esta razón la temperatura final de reacción -la sinterización se realizó a 1350°C y el tiempo de la misma de 48 horas-. Una vez templadas las muestras se almacenaron en un desecador al vacío. Bajo las condiciones de síntesis anteriormente señaladas, las muestras son completamente estables, aun expuestas al ambiente durante largo tiempo (hasta la fecha). Ver la fig. 4.2.

Todas las muestras obtenidas presentaron un color negro que se mantuvo hasta una composición de estroncio de $x=0.5$; a partir de ésta se observó la aparición de un color rojizo que se incremento con el contenido de Sr. De igual forma la dureza de las pastillas fue gradualmente descendiendo conforme el estroncio se incrementó. Estas mismas observaciones han sido mencionadas por Cava et al. (Ref. 74) y por Takeda et al. (ref 73).

Los valores de los parámetros de la celda tetragonal de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ para las muestras obtenidas al aire y templadas a temperatura del laboratorio

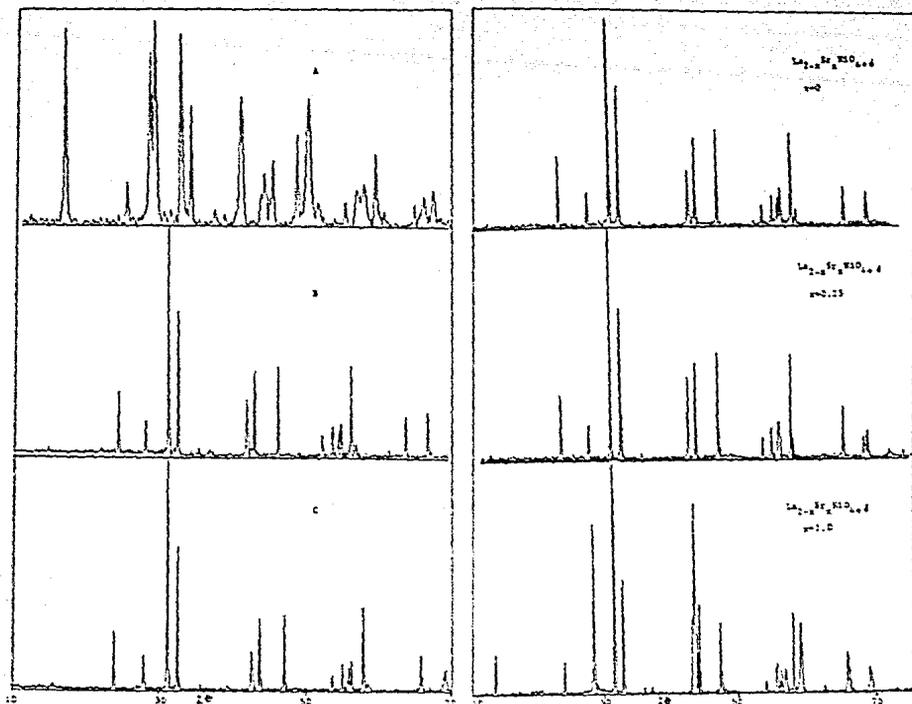


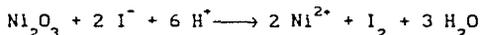
Fig. 4.1 (a la izquierda). Espectro de difracción de rayos X para las muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ con $x=0$. A) Mezcla de los óxidos sometida a 1100°C por 24 horas. B) Obtenido de la misma mezcla pero sometida a 1475°C por 24 horas. C) Obtenido de los oxalatos precipitados y calcinados a 1100°C por 24 horas.

Fig. 4.2 (a la derecha). Espectro de difracción de rayos X de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ obtenido por calcinación de oxalatos a 1350°C por 48 horas y templadas al aire.

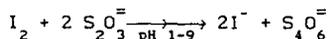
pueden verse en la tabla 4.1; los de las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno a 800° C e igualmente templadas, aparecen en la tabla 4.2, y en la tabla 4.3 pueden verse los valores correspondientes para las muestras tratadas en atmósfera de argón a 1000° C y templadas en atmósfera rica en nitrógeno.

4.3 CONTENIDO DE NIQUEL (III) EN LAS MUESTRAS.

El contenido de Ni³⁺ de cada una de las muestras se determinó mediante la técnica yodométrica: se cuantifica la cantidad de yodo liberado cuando el Ni(III) se disuelve en medio ácido en presencia de iones yoduro (ref. 70) :



Esta reacción debe efectuarse en atmósfera inerte, cuidando que no existan otras especies oxidantes del ion yoduro. El yodo obtenido de la reacción anterior se cuantifica con solución valorada de tiosulfato de sodio, mediante la ecuación



Para el análisis de Ni(III) en las muestras se tomó una fracción de la pastilla recientemente preparada; otra fracción para difracción de rayos X y el resto para estudiar el transporte eléctrico. El análisis de Ni(III), por el procedimiento anteriormente señalado es rápido y confiable, es la técnica más comúnmente reportada y algunos trabajos reportan que sus resultados han sido consistentes cuando han corroborado sus valores numéricos utilizando técnicas instrumentales con equipo sofisticado como ESR (ref. 30, 35 y 47).

El valor de δ en la fórmula de los compuestos de la serie se puede estimar a partir de los resultados sobre la fracción de Ni(III) en cada compuesto; este procedimiento puede ser utilizado de manera alternativa al empleo de la

técnica termogravimétrica, que debe necesariamente establecer algunas suposiciones sobre las líneas base del termograma, lo que naturalmente implica que los resultados obtenidos por este método dependen de la confiabilidad de las señaladas suposiciones (con respecto a $\text{La}_2\text{NiO}_{4,\delta}$, ver por ejemplo la ref. 71). La asignación de un valor de δ en níquelatos de lantano, con base en titulaciones yodométricas, ha sido previamente utilizada por varios autores (véanse por ejemplo las referencias 35, 47 y 73).

El cálculo del porcentaje de Ni^{3+} en cada muestra se basó en asignar de inicio un valor de $\delta=0$, para así tomar el contenido nominal de níquel en cada composición -Ni total- estableciendo también algo que ha sido mostrado en trabajos previos (ref. 47): que las desviaciones de estequiometría en la relación La:Ni, después de ser sometidas a las condiciones de reacción para la formación de los compuestos, resultan despreciables. Las desviaciones de estequiometría por evaporación de los óxidos de La, Ni y Sr (puros), deben igualmente pensarse despreciables, ya que para todos ellos las presiones de vapor entre 1400 y 1500°C no son superiores a 0.0001 Torr. Así

$$\% \text{Ni}^{3+} = \frac{W_{\text{Ni}^{3+}}}{W_{\text{Ni total}}} \times 100$$

Aquí $W_{\text{Ni}^{3+}}$ es el peso de Ni^{3+} obtenido por yodometría y $W_{\text{Ni total}}$ es el contenido de níquel por unidad de fórmula, $\delta=0$.

Para estimar la valencia formal promedio de Ni en cada composición se supuso la existencia de sólo dos estados de oxidación, Ni(II) y Ni(III):

$$V = 2 \epsilon_{\text{Ni}^{2+}} + 3 \epsilon_{\text{Ni}^{3+}}$$

donde $\epsilon_{\text{Ni}^{2+}}$ y $\epsilon_{\text{Ni}^{3+}}$ son las fracciones atómicas de Ni^{2+} y Ni^{3+} determinadas mediante yodometría.

En la determinación de δ en la fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4,\delta}$ se supuso que en cada composición los átomos de lantano y Ni^{3+} introducen 1.5 átomos de oxígeno por unidad de fórmula, y los de Sr y Ni^{2+} , uno cada uno. Así

$$4+\delta= 3/2 (L + c_{Ni^{3+}}) + (c_{Ni^{2+}} + S)$$

donde L y S representan los subíndices del lantano y el estroncio en la fórmula para cada valor de X; $c_{Ni^{3+}}$ es la fracción atómica de Ni^{3+} y $c_{Ni^{2+}}$ es la correspondiente de Ni^{2+} .

Los valores numéricos de las cantidades anteriormente expuestas pueden verse en las tablas 4.4, 4.5 y 4.6 .

TABLA 4.1 PARAMETROS DE LA CELDA TETRAGONAL DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.
 PARA MUESTRAS OBTENIDAS AL AIRE A 1350°C DURANTE 48 HORAS Y
 TEMPLADAS EN LAS CONDICIONES DEL LABORATORIO

X	a (Å)	c (Å)	c/a	Volumen (Å ³)
0.00	3.8595 ±0.0007	12.6594 ±0.0019	3.2806	188.5711
0.01	3.8565	12.6668	3.2843	188.3881
0.05	3.8658	12.6469	3.2714	189.0004
0.09	3.8633	12.6438	3.2727	188.7098
0.11	3.8670	12.6451	3.2700	189.1182
0.13	3.8669	12.6373	3.2681	188.9689
0.15	3.8550	12.6475	3.2808	187.9562
0.18	3.8523	12.6606	3.2865	187.8860
0.21	3.8484	12.6586	3.2893	187.4761
0.25	3.8446	12.6602	3.2930	187.1297
0.30	3.8352	12.6805	3.3063	186.5144
0.40	3.8179	12.7173	3.3009	185.3719
0.50	3.8116	12.7040	3.3330	184.5674
0.60	3.8114	12.6021	3.3064	183.0678
0.70	3.8144	12.5871	3.2999	183.1233
0.80	3.8105	12.5342	3.2894	181.9955
0.90	3.8098	12.5502	3.2942	182.1608
1.00	3.8211	12.4339	3.2540	181.5450
1.10	3.8219	12.4270	3.2515	181.5201
1.20	3.8211	12.4001	3.2451	181.0514

TABLA 4.2 PARAMETROS DE LA CELDA TETRAGONAL DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.
 PARA MUESTRAS TRATADAS EN ATMOSFERA DE OXIGENO A 800°C DURANTE 15
 HORAS Y TEMPLADAS EN LAS CONDICIONES DEL LABORATORIO.

X	a (Å)	c (Å)	c/a	Volumen (Å ³)
0.00	3.8591 ±0.0008	12.6620 ±0.0019	3.2811	188.5707
0.01	3.8560	12.6757	3.2873	188.4716
0.05	3.8609	12.6633	3.2799	188.7761
0.09	3.8532	12.6589	3.2853	187.9486
0.11	3.8547	12.6585	3.2839	188.0890
0.13	3.8580	12.6647	3.2827	188.5034
0.15	3.8546	12.6695	3.2869	188.2426
0.18	3.8509	12.6660	3.2891	187.8296
0.21	3.8411	12.6774	3.3004	187.0430
0.25	3.8472	12.6786	3.2955	187.6553
0.30	3.8348	12.6854	3.3080	186.5476
0.40	3.8175	12.7129	3.3301	185.2690
0.50	3.8121	12.7089	3.3338	184.6871
0.60	3.8161	12.6964	3.3270	184.8928
0.70	3.8205	12.5743	3.2912	183.0994
0.80	3.8147	12.5850	3.2991	183.1361
0.90	3.8267	12.4287	3.2479	182.0013
1.00	3.8288	12.3907	3.2362	181.6441
1.10	3.8290	12.3747	3.2318	181.4285
1.20	3.8303	12.3416	3.2220	181.0661

TABLA 4.3 PARAMETROS DE LA CELDA TETRAGONAL DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.
 PARA MUESTRAS TRATADAS EN ATMOSFERA DE ARGON A 1000°C DURANTE 15 HORAS Y TEMPLADAS EN ATMOSFERA RICA EN NITROGENO.

X	a (Å)	c (Å)	c/a	Volumen (Å ³)
0.00	3.8586 ±0.0008	12.6589 ±0.004	3.2807	188.4757
0.01	3.8590	12.6650	3.2819	188.6056
0.05	3.8633	12.6708	3.2797	189.1127
0.09	3.8618	12.6616	3.2787	188.8287
0.11	3.8600	12.6650	3.2811	188.7034
0.13	3.8555	12.6700	3.2862	188.3380
0.15	3.8548	12.6664	3.2859	188.2161
0.18	3.8511	12.6589	3.2871	187.7437
0.21	3.8491	12.6642	3.2901	187.6273
0.25	3.8477	12.6651	3.2916	187.5042
0.30	3.8360	12.6823	3.3061	186.6187
0.40	3.8178	12.7160	3.3307	185.3432
0.50	3.8115	12.7040	3.3331	184.5577
0.60	3.8104	12.6537	3.3208	183.7209
0.70	3.8186	12.5764	3.2934	183.3853
0.80	3.8122	12.5907	3.3027	182.9789
0.90	3.8244	12.4649	3.2593	182.3120
1.00	3.8236	12.4397	3.2534	181.8673
1.10	3.8219	12.4253	3.2510	181.4954
1.20	3.8208	12.4093	3.2478	181.1573

TABLA 4.4 CONTENIDO DE Ni^{3+} Y OXIGENO (POR YODOMETRIA) EN LAS MUESTRAS DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ OBTENIDAS AL AIRE A 1350°C DURANTE 48 HORAS Y TEMPLADAS EN LAS CONDICIONES DEL LABORATORIO.

X	% Ni^{3+}	Valencia de Ni	Fórmula estimada	δ
0.00	1.8	2.018	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.009}$	0.009
0.05	1.78	2.018	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.004}$	0.004
0.09	3.16	2.032	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.991}$	-0.009
0.11	13.92	2.139	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.015}$	0.015
0.13	13.50	2.135	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.003}$	0.003
0.15	20.88	2.209	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.029}$	0.029
0.18	17.70	2.177	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.998}$	-0.001
0.21	33.50	2.335	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.063}$	0.063
0.25	18.87	2.188	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.970}$	-0.030
0.30	39.50	2.395	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.997}$	-0.003
0.40	44.45	2.445	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.080}$	0.080
0.50	50.93	2.509	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.005}$	0.045
0.60	76.63	2.766	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.083}$	0.083
0.70	76.81	2.768	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.034}$	0.034
0.80	65.36	2.654	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.927}$	-0.074
0.90	75.99	2.760	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.930}$	-0.070
1.00	90.91	2.909	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.955}$	-0.045
1.10	94.87	2.949	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.925}$	-0.076
1.20	101.97	3.019	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.912}$	-0.089

TABLA 4.5 CONTENIDO DE Ni^{3+} Y OXIGENO (POR YODOMETRIA) EN LAS MUESTRAS DE $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ TRATADAS EN ATMOSFERA DE OXIGENO A $800^\circ C$ DURANTE 15 HORAS Y TEMPLADAS EN LAS CONDICIONES DEL LABORATORIO.

X	% Ni^{3+}	Valencia del Ni	Fórmula estimada	δ
0.00	25.927	2.259	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.129}$	0.129
0.01	25.932	2.259	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.124}$	0.1252
0.05	26.011	2.260	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.105}$	0.105
0.09	28.555	2.285	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.098}$	0.098
0.11	25.601	2.250	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.071}$	0.070
0.13	26.001	2.260	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.065}$	0.065
0.15	27.461	2.275	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.062}$	0.062
0.18	30.023	2.301	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.910}$	-0.090
0.21	34.832	2.348	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.069}$	0.069
0.25	34.812	2.348	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.049}$	0.049
0.30	38.003	2.382	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.041}$	0.040
0.40	47.102	2.471	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.035}$	0.350
0.50	48.113	2.481	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.990}$	-0.010
0.60	54.092	2.543	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.970}$	-0.030
0.70	59.443	2.594	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.947}$	-0.053
0.80	80.501	2.805	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.050}$	-0.050
0.90	93.291	2.933	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.016}$	0.010
1.00	101.210	3.012	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4.006}$	0.004
1.10	96.472	2.965	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.932}$	-0.068
1.20	101.142	3.011	$La_{2-x}Sr_xNiO_{3.906}$	-0.094

TABLA 4.6 CONTENIDO DE Ni^{3+} Y OXIGENO (POR YODOMETRIA) EN MUESTRAS DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ TRATADAS EN ATMOSFERA DE ARGON A 1000°C DURANTE 15 HORAS Y TEMPLADAS EN ATMOSFERA RICA EN N_2 .

X	% Ni^{3+}	Valencia de Ni	Fórmula estimada	δ
0.00	4.004	2.040	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.020}$	0.020
0.01	4.786	2.047	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.018}$	0.018
0.05	4.238	2.042	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.996}$	-0.004
0.09	5.338	2.053	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.982}$	-0.018
0.11	3.645	2.036	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.963}$	-0.037
0.13	3.714	2.037	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.954}$	-0.047
0.15	4.948	2.049	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.950}$	-0.050
0.18	4.677	2.047	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.933}$	-0.067
0.21	5.289	2.053	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.921}$	-0.079
0.25	6.267	2.063	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.906}$	-0.094
0.30	6.174	2.062	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.881}$	-0.119
0.40	6.657	2.066	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.833}$	-0.167
0.50	8.058	2.081	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.790}$	-0.209
0.60	9.439	2.094	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.747}$	-0.253
0.70	12.713	2.127	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.714}$	-0.287
0.80	9.725	2.097	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.649}$	-0.351
0.90	12.885	2.128	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.614}$	-0.386
1.00	12.433	2.124	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.562}$	-0.438
1.10	12.621	2.126	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.513}$	-0.487
1.20	13.350	2.134	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3.467}$	-0.533

El comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura, en el intervalo $15 \leq T \leq 300$, se determinó mediante la técnica de cuatro terminales con corriente directa, utilizando pintura de plata (Electrodag 915 Acheson) para fijar los contactos a la muestra. Como dispositivo de enfriamiento se utilizó un refrigerador de ciclo cerrado de helio (Displex. APD). La temperatura de las muestras fue seguida mediante un termopar Au(0.07% Fe)/Chromel (resolución 0.1 K) en la celda de enfriamiento, utilizando pasta a base de cobre para el contacto térmico entre muestra y la celda. Las corrientes en el circuito se mantuvieron $\approx 50 \mu A$ (Keithley Instruments 225 Current Source). Las caídas de potencial fueron medidas con voltímetros cuya resolución es de $0.1 \mu V$ (Hewlett-Packard 3478 A) a intervalos de 10 segundos. Para una discusión de la determinación de resistencias a cuatro terminales y el arreglo de los circuitos en AC y DC, consúltese la referencia 80.

Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 muestran los resultados obtenidos para las resistividades normalizadas a 250 K, para las muestras tal como fueron obtenidas; tratadas en atmósfera de argón a $1000^\circ C$ y tratadas en atmósfera de oxígeno a $800^\circ C$. En todos los casos las muestras con una composición de Sr mayor que $X=0.90$ resultaron difíciles de sintetizar. En el presente trabajo se considera que el tratamiento de resistividades normalizadas resulta el más adecuado dada las características físicas de las muestras, con la desventaja de que en ningún momento se determinó el valor mismo de la resistividad.

Los resultados y observaciones sobre estos experimentos serán discutidos en el capítulo siguiente.

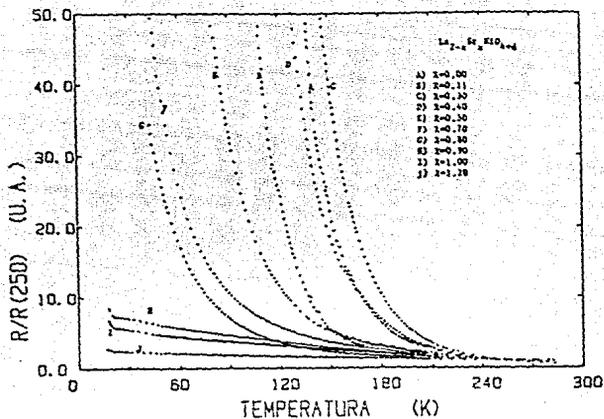


Fig. 5.1 Resistividad normalizada (250 K) vs temperatura para muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenidas al aire a 1350°C durante 48 horas y templadas en las condiciones del laboratorio.

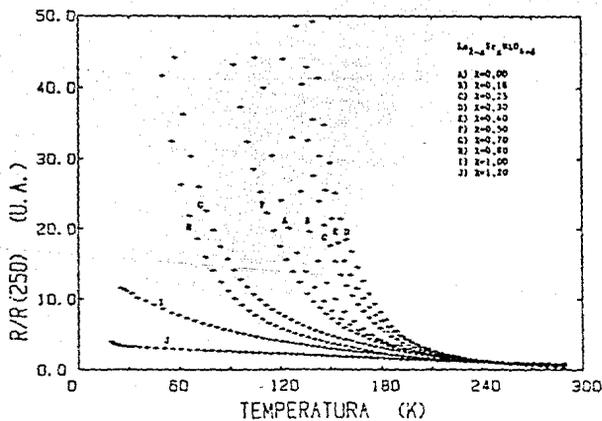


Fig.5.2 Resistividad normalizada (250 K) vs temperatura para muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ tratadas en argón a 800°C durante 15 horas y templadas en atmósfera rica en nitrógeno.

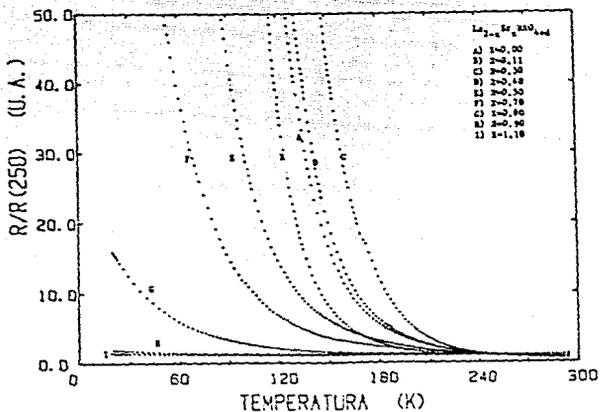


Fig. 5.3 Resistividad normalizada vs temperatura para $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ con la composición indicada en la figura por los valores de X. Las muestras fueron tratadas en oxígeno a 800°C y templadas al aire.

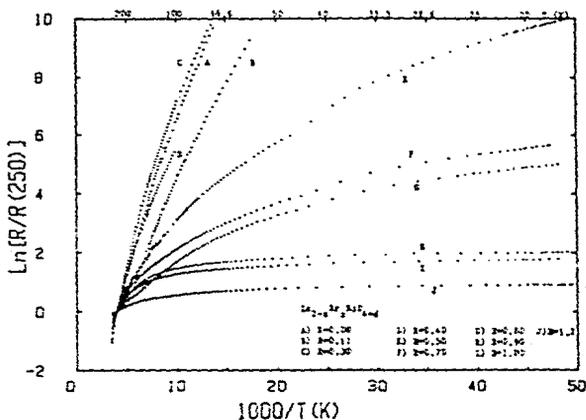


Fig. 5.4 Logaritmo de la resistividad vs T^{-1} para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$, en muestras sin tratamiento térmico.

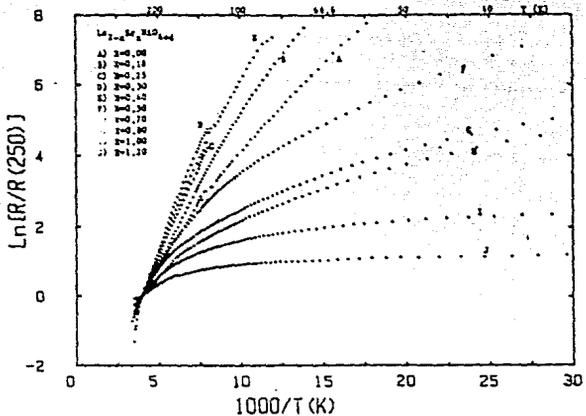


Fig. 5.5 Logaritmo de la resistividad vs T^{-1} para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, en muestras tratadas en argón a 1000°C y templadas en atmósfera rica en N_2 .

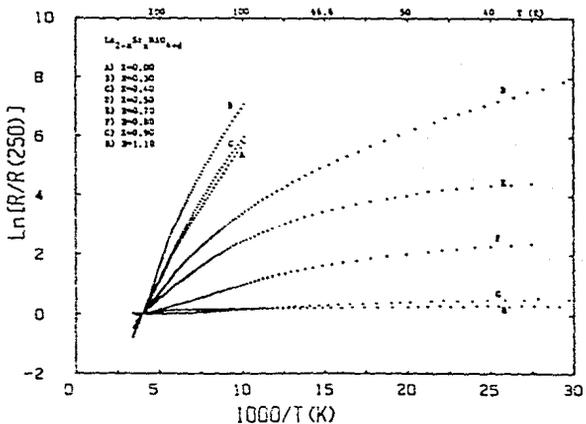


Fig 5.6 Logaritmo de la resistividad vs T^{-1} para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, en muestras tratadas en oxígeno a 800°C por 15 horas y templadas al ambiente.

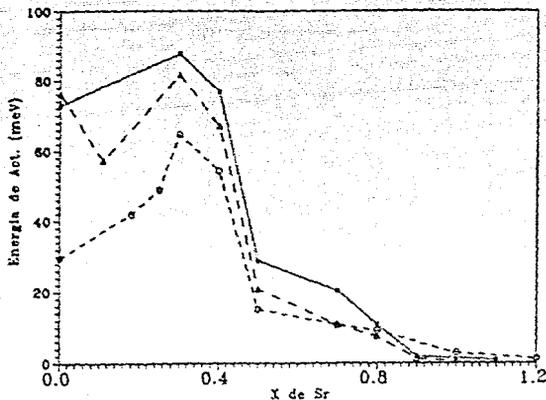


Fig 5.7 Valores de la energía de activación en los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ como función del contenido de estroncio en los mismos. Para la obtención de estos valores se tomó la parte lineal de cada una de las curvas de las fig. 5.4, 5.5 y 5.6, independientemente del intervalo de temperaturas para la linealidad. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

TABLA 5.1 VALORES DE LA ENERGIA DE ACTIVACION (en meV) PARA EL COMPUESTO $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$.

X de Sr	M. al Aire	M. en Argón	M. en Oxígeno
0.00	76.05	29.53	72.75
0.11	57.04	-	-
0.18	-	41.75	-
0.25	-	48.84	-
0.30	81.50	54.62	87.61
0.40	67.11	54.27	76.70
0.50	20.82	15.11	28.82
0.70	10.60	10.64	20.27
0.80	7.40	8.97	10.75
0.90	1.14	-	1.77
1.00	0.57	2.72	-
1.10	-	-	0.80
1.20	-	1.09	-

CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 SINTESIS Y ESTRUCTURA

Como ha sido señalado en los capítulos precedentes, el compuesto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ presenta una amplia gama de posibilidades estequiométricas, tanto de la relación La:Ni como de su contenido de oxígeno (ref. 29,71 y 72). La sustitución de lantano por estroncio, lleva consigo la posibilidad de introducir distorsiones en la estructura del compuesto que resultarían del hecho de que el átomo de estroncio presenta un radio iónico ligeramente mayor que el de lantano - $\text{La}^{3+}(\text{IX})=1.216 \text{ \AA}$; $\text{Sr}^{2+}(\text{IX})=1.31 \text{ \AA}$ $\text{Ni}^{2+}(\text{VI})=0.69 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{3+}(\text{VI})=0.56 \text{ \AA}$ para bajo espín, y 0.60 \AA para alto espín- (ref. 6); y por otra parte la posibilidad de introducir estados de valencia mixta Ni(II)-Ni(III) asociados con el contenido de oxígeno en el material del presente trabajo.

La obtención de fases puras del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ es de inicio difícil, dada la inercia química de los constituyentes. Como puede verse de la figura 4.1, la reacción a partir de los óxidos de La y Ni no se consuma a 1100°C durante 24 horas. Jorgensen et al. (ref. 71) indican haber obtenido $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a partir de los óxidos a una temperatura de 1120°C durante 12 horas en atmósfera de nitrógeno; de igual forma G. Blasse (ref. 40) reporta que bajo una atmósfera de oxígeno y a 950°C es posible obtener el compuesto LaSrNiO_4 . De la experiencia del presente trabajo, aunque nunca se utilizaron atmósferas especiales durante la fase de la síntesis, se sabe que las muestras obtenidas a temperaturas menores de 1200°C , forman un sinterizado poco estable, que al cabo de 48 horas termina por ser un polvo muy fino. Para el caso particular del compuesto con estroncio, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, es difícil de sinterizar para composiciones de $\text{Sr}>0.9$. Y. Takeda et al. (ref.73), utilizando mezcla de óxidos de La y Ni, y carbonato de estroncio, indican la imposibilidad de formar el compuesto monofásico de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ para $x \geq 1.0$. En el presente trabajo, la utilización de coprecipitados de los oxalatos metálicos, permite la obtención de un producto de excelente pureza para una misma temperatura,

independientemente del contenido de estroncio en la formulación; a diferencia de los tratamientos térmicos que deben darse a los cupratos de estroncio para composiciones de Sr mayores de 0.10 .

El límite de solubilidad del Sr en la estructura es aún incierto; Cava et al. (ref. 74) lo ubican en $X=1.4$, mientras que Y. Takeda et al. (ref.73) aseguran haber preparado los niquelatos de estroncio con $X=1.6$. De cualquier forma, las mediciones de transporte eléctrico para muestras con $X>1.2$ resulta verdaderamente difícil por la calidad del sinterizado.

En el presente trabajo se han obtenido muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ para valores de X en el intervalo de $0 \leq X \leq 1.2$, mediante la técnica de calcinación de los oxalatos precipitados. Las condiciones de síntesis - 1350° C por 48 horas sin moliendas intermedias ni atmósferas especiales durante la fase del sinterizado- permiten obtener muestras completamente estables al ambiente.

Las propiedades fisicoquímicas asociadas con pequeñas variaciones en la estequiometría de los compuestos, tanto en las relaciones La:Ni y La:Sr como en el valor de δ , requiere de un manejo cuidadoso, por un lado de los reactivos de partida y por otro de las condiciones de obtención de las muestras. En la técnica de preparación que aquí se utilizó, se partió de soluciones estables y valoradas de los cationes La^{3+} , Ni^{2+} , y Sr^{2+} ; esta condición es difícilmente mantenida cuando se tienen como reactivos a los óxidos La_2O_3 -rápida reacción con el CO_2 del ambiente-, NiO -difícilmente estequiométrico-, y el carbonato de estroncio -lenta hidratación-. Las técnicas de mezclado íntimo que más han sido citadas en la literatura de estos compuestos presentan los defectos ya señalados para coprecipitaciones : los nitratos, diferente velocidad de condensación para los cationes; y los carbonatos, problemas de cuantitatividad debido a las solubilidades de los carbonatos de Ni y Sr - mayores al menos que la de los oxalatos correspondientes-. Señaladas estas desventajas la coprecipitación de los oxalatos de La, Sr y Ni se presenta como una de las técnicas de síntesis más limpia y que a mejores productos de reacción debe conducir.

El análisis de rayos X de los compuestos obtenidos no revela la existencia de alguna otra fase presente (en el límite de detección del equipo, alrededor del 3%). Tampoco se perciben señales de reactivos remanentes en las condiciones de síntesis. Para conseguir esta pureza, partiendo de los óxidos, es necesario llevar la mezcla de reacción hasta 1400° C por 48 horas (este es el procedimiento seguido por Cava et al. y otros (ref 12 y 74)

Al analizar los diagramas de rayos X de los compuestos preparados no se revela la existencia de señales de supercelda, reportadas por Khairy et al. (ref. 54) para $0.8 \leq X \leq 1.2$. - ellos también preparan sus compuestos a 1120° C por 15 hrs-. Igualmente no se perciben señales de compuestos del tipo Ruddlesden-Popper, que sí en cambio se observaron bajo las mismas condiciones de síntesis al preparar el compuesto de fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4.8}$ (ref. 65).

La identificación de las señales obtenidas mediante difracción de rayos X coincide plenamente con la reportada en la literatura (ref. 53 y 75). En cuanto a la evolución de los parámetros a y c de la celda tetragonal, como función del contenido de Sr en el compuesto (ver las fig. 6.1, 6.2 y 6.3), los resultados obtenidos en esta tesis son totalmente coincidentes con los reportados por Gopalakrishnan et al. (ref 53) y Cava et al. (ref. 74) que igualmente señalan una disminución continua en el valor del parámetro a con el contenido de Sr, localizando un valor mínimo en ≈ 0.5 ; Takeda et al. (ref. 73) y Khairy et al. (ref.54) reportan la misma tendencia pero ligeramente desplazada hacia mayores valores de X (0.6 y 0.8 respectivamente); Al analizar el comportamiento del parámetro c, los resultados del presente estudio muestran que c crece continuamente con el contenido de Sr y que se presenta un máximo localizado en el intervalo $0.45 \leq X \leq 0.60$.

A diferencia de los reportes de Cava et al., Khairy et al., Gopalakrishnan et al. y Takeda et al. (ref. 74, 54, 53 y 73 respectivamente), que reportan composiciones de estroncio en intervalos de 0.1, en el presente trabajo se procuró atender de manera detallada la evolución de las propiedades estructurales de la serie para bajas concentraciones de Sr; de esto resulta que se observe un ligero incremento en los valores de a para $0 \leq X \leq 0.15$; después

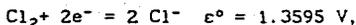
el parámetro a desciende continuamente hasta exhibir un mínimo alrededor de 0.6, a partir de éste, incrementa y tiende a estabilizarse para concentraciones de estroncio mayores que 0.9. El parámetro c incrementa más lentamente su valor con el contenido de Sr y alcanza un máximo alrededor de 0.40. La información sobre el comportamiento de los parámetros de la celda como función del contenido de Sr se ha detallado porque existe la relación primeramente señalada por Gopalakrishnan et al. (ref 53), entre el comportamiento de transporte eléctrico de los materiales y las distorsiones de la celda original de La_2NiO_4 .

El volumen de la celda unitaria, calculado como $V = a^2c$, mostrado en la figura 6.4, muestra un descenso continuo con los valores de X, notándose un ligero cambio en la pendiente alrededor de $X=0.5$. En este aspecto existe plena coincidencia con los trabajos a la fecha publicados.

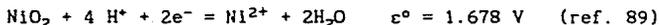
Los valores de porcentaje de Ni(III) y valencia formal promedio de Ni en los compuestos preparados, figuras 6.5 y 6.6, muestran una regular tendencia a incrementar con el contenido de Sr, siendo más pronunciado este incremento para las muestras obtenidas al aire y las tratadas en atmósfera de oxígeno. Del comportamiento de las curvas en las figuras, puede decirse que existe una tendencia a asimilar oxígeno, que es más pronunciada para las muestras con bajo contenido de estroncio cuando son tratadas en oxígeno a una atmósfera de presión. Por encima de $X \approx 0.20$, no hay una diferencia significativa en el contenido de Ni(III) entre las muestras obtenidas al aire y las tratadas en oxígeno a 800°C.

Con respecto a la valencia formal del níquel en estos compuestos, Takeda et al. (ref. 73), encuentran un comportamiento similar al del presente trabajo, añadiendo que para composiciones de estroncio por encima de $X=1.2$ esta valencia sigue siendo una función lineal del contenido de Sr y que para $X=1.6$ su valor es de ≈ 3.45 . Un resultado similar es reportado por Liu et al. (ref. 86), aunque debe señalarse que su técnica yodométrica no es justamente la adecuada para cuantificar estados de oxidación de níquel mayores que Ni(III). En el trabajo de Liu et al. (ref. 86) se utiliza HCl_{ac} para la obtención de

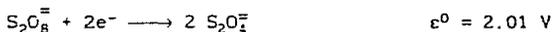
condiciones de acidez en la solución; sin embargo a partir de los potenciales de reducción estándar en medio ácido se sabe que :



en tanto que



De acuerdo con estos datos, el níquel tetravalente es reducido tanto por los iones yoduro, como por los cloruro. El resultado será I_2 y Cl_2 . Una reacción subsecuente ocurrirá entre el cloro liberado y los iones yoduro en exceso. Esta reacción ocurre cuantitativamente solamente en condiciones ligeramente ácidas, no como las que define una solución de HCl en la titulación de I_2 , como procedimiento estándar en química analítica se utiliza ácido acético para establecer el valor del pH de la solución. En la técnica para cuantificar el Ni^{3+} , que aquí se reporta, se utiliza ácido sulfúrico para establecer el medio ácido y debido al potencial estándar,



el único reductor en la reacción será el ion I^- , sin alguna reacción subsecuente que por efectos cinéticos o de estabilidad de especies pueda afectar la cuantificación del I_2 producido.

El yodo que se produce en las reacciones para cuantificar Ni^{3+} , puede tener ciertamente varias fuentes, de *grosso modo* es el poder oxidante de la muestra en solución lo que lo produce. En términos de especies químicas, puede provenir tanto de Ni^{3+} como de oxígeno en forma de peróxidos o superóxidos. La existencia de este tipo de especies en $La_2CuO_{4.5}$ y $La_2NiO_{4.5}$ ha sido sugerida por Buttrey et al. (ref. 72), para conciliar algunos datos experimentales. En el caso particular de $La_2NiO_{4.5}$, Jorgensen et al. (ref. 71) mediante

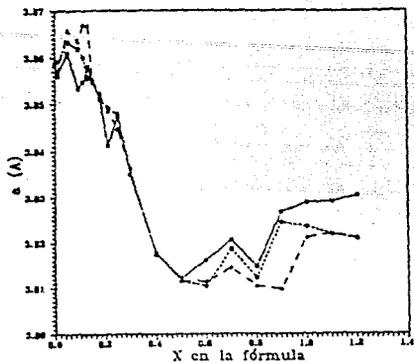


Fig. 6.1 Valor del parámetro de celda a contra contenido de estroncio para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

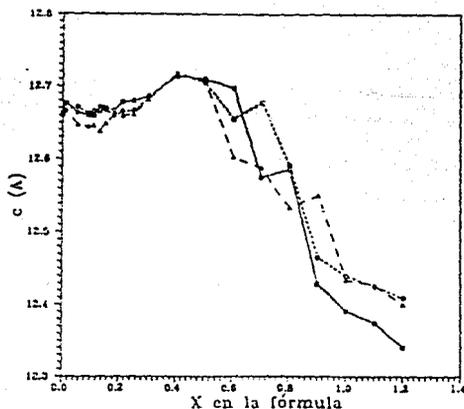


Fig. 6.2 Valor del parámetro de celda c contra contenido de estroncio para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

difracción de neutrones han descartado, por razones estéricas, la existencia de otras especies de oxígeno en el seno del material, y sólo aceptan la presencia de defectos intersticiales de oxígeno atómico.

Químicamente es posible distinguir a las especies oxidantes del ion I^- . Tavcar et al. (ref. 93) han encontrado que al cuantificar Cu^{3+} por iodometría en $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ la concentración de peróxidos que puede desvirtuar al procedimiento iodométrico, es de $\approx 1\%$ para muestras no superconductoras y sólo de 0.1% para las no superconductoras. Lo anterior en favor de la existencia de especies conocidas desde hace más de un siglo $Cu(III)$ y $Ni(III)$, en estado sólido.

De los resultados del presente trabajo se sabe que a partir de $X=1.0$ el valor de la valencia formal promedio del Ni se estabiliza alrededor de 3, pero debe hacerse la aclaración de que nunca se sometieron las muestras a las condiciones extremas que Takeda et al. reportan (150 atm. de O_2 y $500^\circ C$ por 48 horas).

Como puede verse de la figura 6.7, existe una marcada tendencia en los compuestos de $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ a permanecer en la estequiometría con $\delta=0$ tanto en los compuestos preparados al aire como en aquellos tratados en atmósfera de oxígeno. De acuerdo con esto las muestras tratadas en argón serán más deficientes de oxígeno en la medida que contengan más Sr. Esta condición no se ve necesariamente reflejada en los valores de los parámetros de la celda con el contenido de Sr. Takeda et al. (ref. 73) concluyen esta misma situación para las muestras igualmente tratadas.

La sustitución de lantano por estroncio tiene el efecto de estabilizar la estructura tetragonal del compuesto. El mecanismo de estabilización, en términos del factor de tolerancia de Goldschmidt, ecuación 2.1, consiste en incrementar el numerador de esta ecuación; ya que el radio iónico del $Sr^{2+}(IX)$ es ligeramente mayor que el de $La^{3+}(IX)$; adicionalmente se incrementa la fracción de $Ni(III)$ en el compuesto, que a su vez implica la consideración del radio iónico del $Ni^{3+}(VI)$ en el denominador de la misma ecuación para t .

Existe además la consideración de que el término del numerador, $r(A-O)$, presenta generalmente un coeficiente de expansión térmica numéricamente mayor que el correspondiente de $r(B-O)$, por lo que se esperaría que t se incrementara con la temperatura (ref. 73), de forma que a temperaturas próximas a las de sinterizado el factor de tolerancia sea muy cercano a 1. Los criterios de tolerancia de Goldschmidt, Ganguly y Poix contemplan la misma estabilización y sus valores para temperatura ambiente como función del contenido de Sr pueden verse en la tabla 6.1.

La evolución de los parámetros de celda a y c (fig. 6.1 y 6.2), y de su relación c/a (fig. 6.3) como función del contenido de Sr, conjuntamente con el % de Ni(III) vs. contenido de Sr (fig. 6.5) podrían inicialmente tomarse como indicativos de las distorsiones presentes en los octaedros BO_6 asociados con la presencia de Ni^{3+} . El Ni(III), creado por la introducción de estroncio en el compuesto, puede estar en un estado de alto espín ($t_{2g}^5 e_g^2$), o en uno de bajo espín ($t_{2g}^6 e_g^1$). Existen algunos compuestos como $LaNiO_3$ y $NaNiO_2$ para los que se ha establecido un estado de bajo espín en Ni^{3+} (ref. 76 y 77); adicionalmente las mediciones magnéticas de Demazeau et al. (ref. 78) sobre $LaSrNiO_4$, coinciden en señalar para Ni^{3+} un estado de bajo espín. Así entonces, en lo que toca a las dimensiones de la celda, existen dos factores opuestos que se conjugan para dar el comportamiento observado: por un lado la introducción del estroncio incrementaría sus dimensiones debido al mayor radio iónico efectivo del Sr(IX) (Regla de Vegard), y a su vez, el estroncio, al propiciar la presencia de mayor cantidad de Ni^{3+} , tiene como efecto el reducir los parámetros de la celda.

Un efecto adicional que aparecería con un estado de bajo espín en Ni(III) en estos óxidos, se refiere a que Ni^{3+} sería un catión susceptible de exhibir una distorsión asociada con el efecto de Jahn-Teller. El hecho de que el eje c incremente, mientras que el eje a decrece en el mismo intervalo ($0 < x < 0.45$), parecería indicar que la distorsión de Jahn-Teller sobre el octaedro de $[NiO_6]$ consiste en producir cuatro enlaces cortos Ni-O, ecuatoriales, y un par de enlaces prolongados, axiales, como una consecuencia de que el electrón en e_g

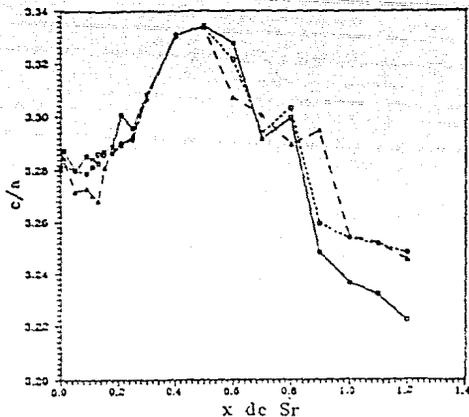


Fig.6.3 Valor del cociente de parámetros c/a de la celda tetragonal de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadrados a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

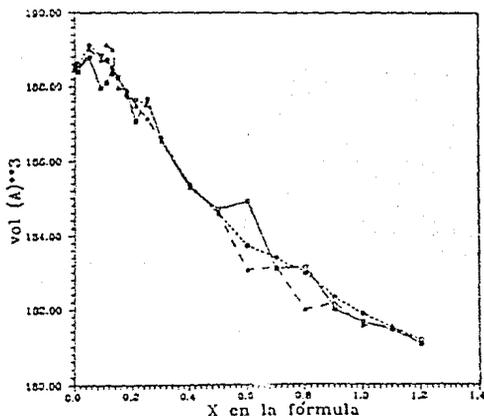


Fig 6.4 Volumen de la celda tetragonal de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ vs contenido de estroncio. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadrados a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

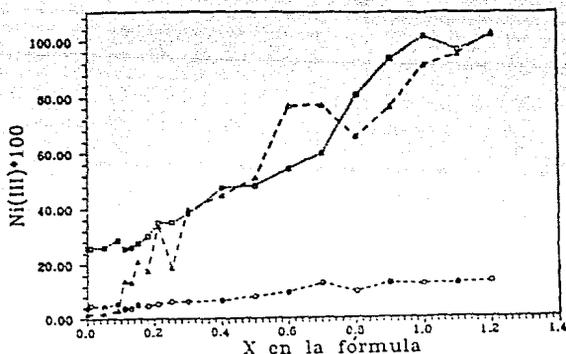


Fig. 6.5 Porcentaje de Ni(III) determinado por yodometría vs contenido de estroncio para los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

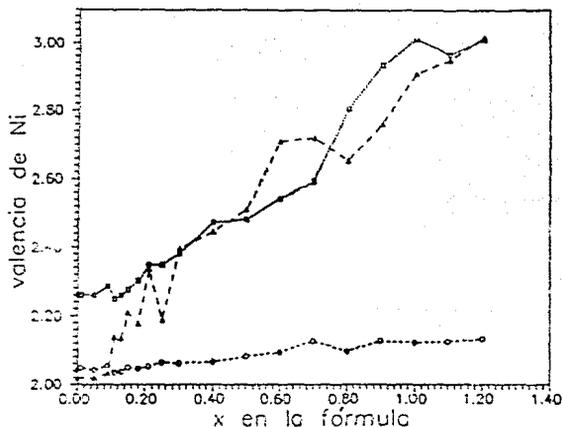


Fig 6.6 Valencia formal de níquel (calculada por yodometría) vs contenido de estroncio. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

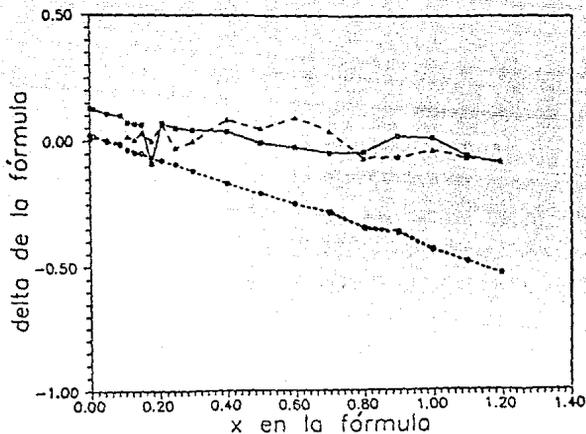


Fig 6.7 Valores de δ en la fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ contra contenido de estroncio. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadrados a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

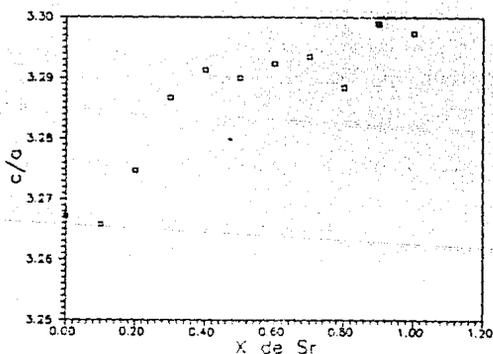


Fig 6.8 Variación del cociente c/a para la celda tetragonal de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{4+\delta}$ para $x=y$, contra el valor de X

se localiza en el orbital d_{z^2} ($\approx 1.93 \text{ \AA}$ para NiO_{xy} y 2.26 \AA NiO_2 en L_2NiO_4). El comportamiento del cociente c/a vs. contenido de Sr parece reflejar justamente esta tendencia. Este cociente en algunos compuestos como La_2CuO_4 y $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$, que de manera tradicional se han pensado como ejemplos de distorsión Jahn-Teller en estructura K_2NiF_4 , llega a valer hasta 3.46 \AA y 3.43 \AA respectivamente, comparado contra 3.07 \AA para K_2CuF_4 , por ejemplo. Así, la distorsión debida a la configuración de bajo espín en los óxidos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ en el intervalo de $0 \leq x \leq 0.45$ no es alta, comparada con la exhibida principalmente por los correspondientes cupratos de lantano.

Una posible explicación del comportamiento de los parámetros de celda para contenidos de Sr con $X \geq 0.5$, está necesariamente ligada al comportamiento del transporte eléctrico mostrado por estos materiales. Como puede observarse de las fig. 6.12, 6.13 y 6.14, para un valor constante de la temperatura, la resistividad de las muestras como función del contenido de estroncio desciende bruscamente a partir de $x \approx 0.40$, con un visible cambio en la pendiente alrededor de $X=0.60$. Un resultado muy similar es reportado para el sistema de $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (ref. 79), que en general muestra un comportamiento muy similar con el sistema aquí discutido. El valor máximo del cociente c/a -que parece sólo depender del contenido de Sr y no del tratamiento térmico de las muestras- se ubica para $X=0.45$. Al incrementar el contenido de Sr (ésto es de Ni^{3+}) en el compuesto, este cociente desciende a valores aun menores que los iniciales. Todo ésto parecería indicar que al incrementar la concentración del níquel trivalente, su configuración electrónica va de un arreglo $t_{2g}^6 d_z^1$ hacia el de $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$, como señalan varios autores (ref. 53 y 79). Esta configuración permitiría mayor interacción covalente entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del níquel con los orbitales p del oxígeno en cada uno de los octaedros de las estructuras de perovskita. Esto permitiría explicar el hecho de que a partir de $X=0.50$ se abatieran considerablemente los valores de las resistividades y que en el límite de $X=1.0$ se consigan las mejores conductividades de la serie.

La información estructural a través de espectroscopía infrarroja parece

aportar pruebas indirectas en favor de una distorsión Jahn-Teller como la mencionada (ref. 12 y 54). Khairy et al. (ref. 54) señalan un desplazamiento de la banda de absorción infrarroja hacia mayores energías con la introducción de Sr en el compuesto ($650-680\text{ cm}^{-1}$), esta banda está asociada con el enlace $[\text{La,Sr}-\text{O}_2]$ (ref. 12). Como consecuencia de esto habría un debilitamiento del enlace $\text{Ni}-\text{O}_2$ y consecuentemente un exacerbamiento de la anisotropía del octaedro en torno al níquel. Adicionalmente se observa que la intensidad de la banda de absorción se debilita progresivamente con X, un hecho que ha sido relacionado con un incremento en la concentración de portadores de carga.

I. Takeda et al. (ref 73) mediante refinamiento de Rietveld de los patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de polvos de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ ($0 \leq x \leq 1.6$), han puesto en duda el hecho de que el comportamiento del parámetro de celda c, esté relacionado con una distorsión Jahn-Teller sobre el octaedro de níquel. Contrariamente a lo esperado para una distorsión tetragonal elongante, lo que ellos observan es que la deformación del octaedro NiO_6 decrece de manera continua al incrementar X para composiciones en el intervalo $0 \leq x \leq 1.4$, pero la longitud del enlace $\text{La}(\text{Sr})-\text{O}_2$ incrementa en el intervalo $0 \leq x \leq 0.6$.

De acuerdo con el teorema Jahn-Teller, la configuración de bajo espín para Ni^{3+} resulta *sine qua non* para la manifestación de una nueva simetría, ya que la degeneración en los orbitales t_{2g} conduce a distorsiones muy poco pronunciadas y difícilmente observables (ref. 51). La información al respecto, proveniente de mediciones de susceptibilidad magnética en sistemas como LaBaNiO_4 indican que los iones Ni^{3+} permanecen en estado de bajo espín en un intervalo amplio de temperaturas (ref. 63). Los resultados de mediciones magnéticas en el sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$, realizadas por Arbuckle et al. (ref. 79), conducen a una situación semejante para Ni^{3+} , con la consideración adicional de que para altas concentraciones de estroncio los electrones de la submalla de níquel se encuentran parcialmente delocalizados; lo que a su vez resulta congruente con las propiedades de transporte eléctrico mostradas por estos materiales.

Mediante espectroscopia Mössbauer en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{4+\delta}$ a temperatura ambiente, Aburto et al. (ref. 90) han obtenido resultado que harían pensar en la posible existencia de un debilitamiento en la intensidad del campo cristalino, dependiente de la composición de estroncio. Este cambio se presenta a partir de $X=0.45$ e implica una modificación en la estructura electrónica del catión Fe^{3+} (Ni^{3+}): una transición de un estado de bajo espín, $X \leq 0.45$, hacia uno de alto espín. Con base en lo anterior puede darse una explicación al comportamiento de los parámetros de la estructura de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. El hecho de que el parámetro c , y el cociente c/a , alcancen su valor máximo alrededor de $X=0.45$ tiene que estar asociado con el cambio en la configuración de espín del catión central del octaedro. En la transición $t_{2g}^6 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^2$ de Ni^{3+} , éste deja de ser un ion ad hoc para el efecto Jahn-Teller, y el comportamiento de la celda, tenderá a reflejar dimensiones más asociadas con los radios iónicos efectivos de las especies involucradas, que los efectos electrónicos ligados a Ni^{3+} .

La afirmación de que la evolución de los parámetros de la celda obedece al contenido de Ni^{3+} en el compuesto, además de un efecto Jahn-Teller asociado con su estructura electrónica, puede sustentarse en el comportamiento estructural de un compuesto análogo; en $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{4+\delta}$ con $x=y$, y $0 \leq x \leq 1.0$, el ion Ga^{3+} reemplaza a Ni^{3+} en la misma estructura tetragonal de K_2NiF_4 . En estado de oxidación (III) y número de coordinación 6, ambos iones presentan idéntico radio iónico efectivo, con la gran diferencia de que Ga^{3+} no es un catión susceptible de exhibir una distorsión del tipo Jahn-Teller. El comportamiento de los parámetros de la celda de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{4+\delta}$ no muestra la misma tendencia que $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, sino que más bien parece ajustarse a la regla de Vegard para soluciones sólidas. En este intervalo de composiciones se sigue detectando la presencia de Ni^{3+} en las muestras y el parámetro a desciende lenta y uniformemente hasta conseguir un valor mínimo de $\approx 3.845 \text{ \AA}$ (el valor correspondiente en $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ es de 3.81 \AA); el valor de c incrementa de manera continua hasta estabilizarse en $\approx 12.68 \text{ \AA}$ -nunca desciende- y finalmente la relación tetragonal c/a no muestra los efectos de una posible distorsión como la asociada en el caso de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ con el

efecto Jahn-Teller. La figura 6.8, muestra el cociente c/a para el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{4+\delta}$ (ref. 92)

6.2 TRANSPORTE ELECTRICO DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Las características del transporte eléctrico que muestran los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ parecen estar íntimamente relacionadas con el comportamiento de su estructura. El brusco cambio en el valor de las resistividades, visto a la par con el comportamiento de los parámetros a y c en la vecindad de $X=0.50$, sugieren establecer al menos dos intervalos para analizar el transporte eléctrico en estos compuestos: el primero para bajos contenidos de Sr $-0 \leq X \leq 0.50$ - y el otro para $0.50 < X \leq 1.20$.

Para bajos contenidos de estroncio donde el parámetro a muestra un descenso, mientras que c exhibe un ligero incremento -ver las fig. 6.1 y 6.2- las resistividades de todas las muestras, independientemente de su tratamiento térmico posterior, muestran una clara tendencia a incrementar -ver las fig. 6.12, 6.13 y 6.14-. Una posible explicación de esto consiste en suponer un fenómeno de localización electrónica asociado con la incorporación aleatoria de los iones estroncio en la estructura. Esta sustitución de La por Sr, que a su vez implica la formación de Ni^{3+} , acarrea distorsiones en la red cristalina que pueden localizar electrones o huecos en sitios particulares de la misma, dando lugar a una formación de pequeños polarones. En esta situación los portadores de carga se desplazan mediante el mecanismo de *hopping* térmicamente activado (ref. 46 y 81). La formación de pequeños polarones es un fenómeno asociado con la presencia de valencia mixta en los compuestos, que ha sido sugerida para explicar la conducción eléctrica de algunos sistemas como LiNbO_3 (ligeramente reducido), NiO sustituido con litio, MnO , Fe_3O_4 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{14}$, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. (ref. 81).

Para los niquelatos de lantano este mismo fenómeno de localización electrónica ha sido sugerido por Singh et al. - pequeños polarones magnéticos- (ref. 12), para conciliar el comportamiento magnético de $\text{LaNiO}_{4+\delta}$ con el de transporte

eléctrico a temperaturas por debajo de su transición metal-aislante. Para el mismo sistema Sayer y Odier (ref. 34), sobre la base de no estequiometría en la relación La:Ni, establecen la existencia de vacancias de lantano que introducen localización de Anderson en la banda de electrones itinerantes $d_{x^2-y^2}$ y definen una frontera de movilidad en función de la que ocurre la transición metal-aislante.

Para el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$, resulta claro a partir de las figuras 5.4, 5 y 6, que no existe la linealidad que permita sostener la presencia de una brecha entre los niveles de valencia y de conducción -no al menos para un amplio intervalo de composiciones-. La situación puede ser más bien descrita con la ayuda de la evolución de los parámetros de la celda. $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$ es un compuesto donde el carácter bidimensional de la conducción eléctrica ha quedado plenamente establecido; para monocristales de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ con $0 \leq x \leq 0.30$, recientemente se han establecido las mismas conclusiones (ref. 82). En el primero ocurre una transición metal-aislante alrededor de 650 K que sólo ocurre en el plano a,b, a lo largo del eje c siempre se encuentra un semiconductor (ref. 14).

A partir de las figuras 6.1 y 6.3 conjuntamente con 6.13, 6.14 y 6.15, puede verse una dependencia más o menos clara, entre la tendencia de los parámetros de la celda y el comportamiento de las resistividades. Basándose en la explicación sobre la evolución de los parámetros de celda de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ de la sección anterior resulta obligado pensar que la transición metal aislante, dependiente de la concentración de estroncio, que se observa en estos materiales, está siendo determinada por el cambio en la configuración electrónica en los átomos de Ni^{2+} . De los resultados obtenidos en esta tesis, se concluye que la explicación a las propiedades de transporte eléctrico exhibidas por $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$, y que son satisfactoriamente explicadas en términos de la estructura electrónica de Ni^{2+} , no puede ser extendida para los compuestos sustituidos con estroncio; en éstos, el transporte de carga debe estar relacionado con los efectos electrónicos del catión Ni^{3+} y el comportamiento de su estructura cristalina, en la que la estequiometría de

oxígeno debe cumplir un papel importante (ref. 86 y 91).

A partir de la concentración de estroncio, en la que ocurre la transición *campo fuerte* \rightarrow *campo débil* $-t_{2g}^6 d_z^1$ ($X < 0.5$) hacia, $t_{2g}^5 d_z^1 d_{x^2-y^2}^1$ ($X \geq 0.5$)- se obtiene una modificación sustancial en el transporte electrónico. El electrón en el orbital d_z mantiene aún su condición de *localizado* - por la anisotropía mostrada en el transporte eléctrico de monocristales- pero existe ahora uno en $d_{x^2-y^2}$, con carácter de *itinerante*. Una configuración con estas características incrementaría el orden de enlace Ni-O en el plano x-y produciendo un enlace cualitativamente más covalente, que en términos de transporte incrementa notablemente la conductividad de los materiales para composiciones de Sr por encima de 0.50.

En el sistema $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, estudiado por Arbuckle et al. (ref. 79), puede observarse un comportamiento muy similar, tanto de los parámetros de celda, como en el abrupto descenso de las resistividades para composiciones de Sr alrededor de $X=0.50$. Para los materiales aquí estudiados, $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, un posible cambio en la configuración electrónica de Ni^{3+} , también de campo fuerte hacia campo débil, ha sido sugerido por Cava et al. (ref. 74), pero finalmente sólo lo pone en duda. El reporte de Aburto et al. (ref. 90) constituye la primera prueba del fenómeno que explicaría los aspectos estructurales y de transporte de estas perovskitas laminares (ref. 91).

Para el sistema $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, se sugiere ahora que la transferencia de carga a los planos a,b del compuesto, incrementará de manera importante la conductividad del mismo, pero no termina con el carácter polarónico del fenómeno. Es decir el carácter de localización de Anderson para esta banda, que en otra situación sería de electrones itinerantes en el plano a,b prevalece por encima de $X=0.5$. El mecanismo de transporte entre $X \approx 0.50$ y $X \approx 0.80$ continua mediante *hopping* térmicamente activado, y no es sino hasta $X \approx 0.90$ que se modifica el valor de la diferencia entre las energías de Fermi y la de la frontera de movilidad para liberar el acceso al estado extendido que da lugar a una transición de Mott-Anderson. Para concentraciones mayores de $X \approx 0.90$ el transporte eléctrico es de carácter metálico, en el sentido de Mott

(ref. 46 a, b y c)

Una observación del comportamiento electrónico de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ proviene de las mediciones de susceptibilidad magnética realizadas por Cava et al. (ref. 74). En éstas se señala que para X mayores que 1.00 el valor de $d\chi/dT$ incrementa rápidamente y que este comportamiento se mantiene en el intervalo $1.0 \leq X \leq 1.5$; hecho que podría estar directamente relacionado con una rápida variación en la densidad de estados al nivel de Fermi, y que sería congruente con la hipótesis anterior que refiere a la transición metal-aislante en el esquema de Mott.

En la explicación del efecto que tiene sustituir al lantano por estroncio en el compuesto y en su transición metal-aislante, debe pensarse en que este efecto es indirecto, y que ocurre vía la formación de Ni^{3+} . En cierta concentración, que quizá sea la de una concentración crítica, en la que deberían no solamente contemplarse a los cationes, sino también a las deficiencias de oxígeno para el ordenamiento en la celda, y que a partir de ese valor se dé origen a la función de onda extendida, necesaria para el comportamiento metálico del material. El valor de esta concentración en términos del contenido de Sr es de alrededor de 0.90.

Las figuras 6.9, 6.10 y 6.11 muestran el ajuste del tipo *variable range hopping* para diferentes composiciones de las muestras y hacen pensar en un carácter tridimensional para la conducción eléctrica (ref. 46 a, b y c). Aunque como Mott señala, este ajuste es estrictamente válido en el intervalo de bajas temperaturas, no existe a la fecha un reporte de niquelatos de lantano, ni para monocristales, donde se muestre que un ajuste del tipo $n=1/3$ sea mejor que el de $n=1/4$; así las cosas, se realizaron estas gráficas con el único fin de compararlas con las de la literatura sobre cupratos y niquelatos.

El tratamiento térmico de las las muestras en atmósfera de argón, si bien reporta menor contenido de Ni^{2+} en las mismas, no modifica de manera apreciable, ni la evolución de las propiedades estructurales, ni las propiedades de transporte eléctrico de los compuestos de la serie. Esta

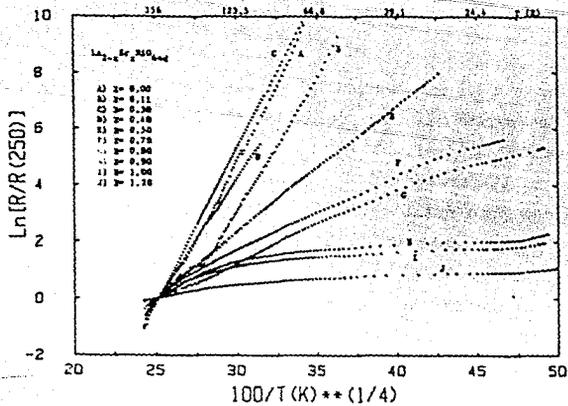


Fig 6.9 Logaritmo de la resistividad normalizada contra $T^{-1/4}$ para compuestos de la serie $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ en muestras sin tratamiento térmico

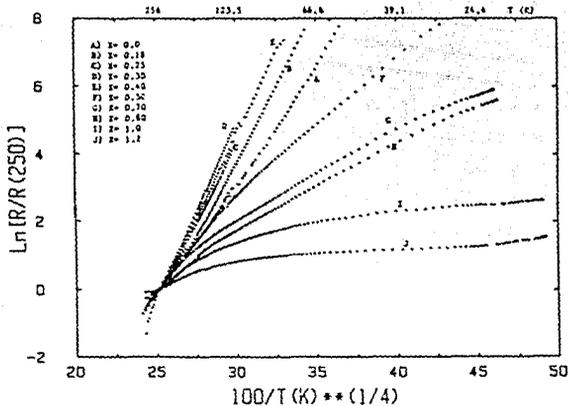


Fig 6.10 Logaritmo de la resistividad normalizada contra $T^{-1/4}$ para compuestos de la serie $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ en muestras tratadas en argón a $1000^{\circ}C$ y templadas en atmósfera rica en N_2 .

situación puede deberse a un envejecimiento relativo de las muestras, previo a la determinación de parámetros de celda y resistividades, ya que como Jorgensen et al. señalan (ref. 71) para $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, éstas muestran alta difusión de O_2 aun a temperatura ambiente. Por otro lado el compuesto con Ni(II) ha mostrado ser poco estable a 300 K, tendiendo a asimilar oxígeno del ambiente y mostrar mayor cantidad de Ni(III) (ref.23). Adicionalmente cabe esperar una menor dependencia entre la conductividad eléctrica y las deficiencias de oxígeno en la red, ya que como se ha señalado en el capítulo 2, la localización de éstas es fundamentalmente a lo largo del eje c. Las mediciones de transporte eléctrico en monocristales de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ha mostrado (ref S2) que la resistividad medida a lo largo de c es entre 20 y 50 veces mayor que la que se registra a lo largo del plano basal, por lo que las mediciones de esta propiedad sobre muestras policristalinas, reflejarán principalmente el transporte en el plano a,b. Debe también mencionarse aquí que las condiciones óptimas para obtener muestras parcialmente reducidas de niquelatos de lantano sin Sr, se han establecido alrededor de 500° C con una mezcla de N_2 y H_2 .

Finalmente debe mencionarse que no obstante el gran número de propiedades en las que los niquelatos y los cupratos de lantano son íntimamente parecidos (ref. S3 y S4), no existe a la fecha un reporte que muestre la existencia de transición superconductor para los niquelatos que esté exento de duda. En el caso del presente trabajo, huelga mencionarlo, para ninguna de las composiciones y/o tratamientos térmicos, se observó transición superconductor mediante medidas de resistividad de 300 a 15 K.

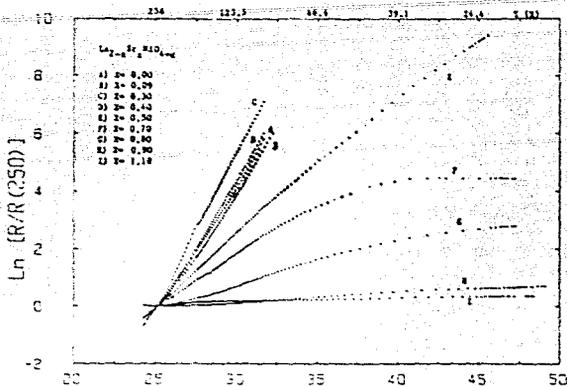


Fig 6.11 Logaritmo de la resistividad normalizada contra $T^{-1/4}$ para compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ en muestras tratadas en oxígeno a 800°C y templadas al ambiente.

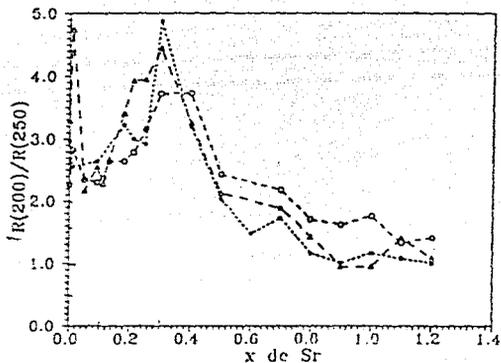


Fig 6.12 Valores de resistividad a 200 K contra contenido de estroncio en los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

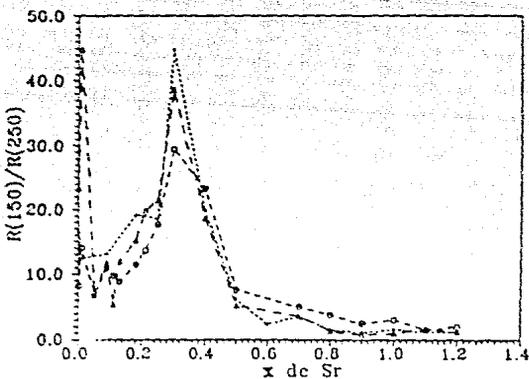


Fig 6.13 Valores de resistividad a 150 K contra contenido de estroncio en los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

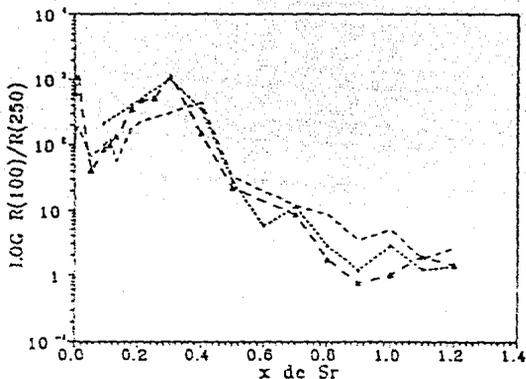


Fig 6.14 Valores de resistividad a 100 K contra contenido de estroncio en los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. La secuencia de triángulos corresponde a muestras sin tratamiento térmico; la de cuadros a muestras tratadas en oxígeno a 800°C y las de círculos para muestras tratadas en argón a 1000°C por 15 horas.

7. CONCLUSIONES

Mediante calcinación de oxalatos de los cationes correspondientes se han obtenido muestras de muy buena calidad en la solución sólida de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.5}$ en el intervalo $0 \leq x \leq 1.20$. Las muestras resultantes son completamente estables y no requieren de condiciones de manejo especiales. Los resultados obtenidos de los análisis para Ni^{3+} de los compuestos tratados, tanto en aire como en oxígeno, muestran que existe una clara dependencia entre la cantidad de Ni^{3+} presente y el contenido de estroncio en los mismos. Para concentraciones de Sr elevadas se exhibe una tendencia a la saturación, que indica que el número de oxidación más alto conseguido para níquel es tres.

El comportamiento de los parámetros de la celda como función del contenido de estroncio, refleja que es posible suponer una distorsión tetragonal en la que el Ni^{3+} , en configuración de bajo espín, manifiesta un efecto de distorsión tetragonal elongante como consecuencia de la degeneración en los niveles e_g , anticipado en el teorema de Jahn-Teller. Esta degeneración se manifiesta para valores de X en el intervalo de 0-0.50. El transporte eléctrico para este intervalo de composición, se sugiere que es mediado por polarones.

Para concentraciones de estroncio mayores, la celda exhibe un rápido descenso en c (y c/a), que conjuntamente con una reducción en el parámetro a , sugiere una importante transferencia de carga hacia los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del níquel. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}^{57}\text{Fe}_y\text{O}_{4.5}$ con $X=0.0, 0.15, 0.45, 0.65, 1.0$ y $Y=0.01$ a temperatura ambiente avalan esta afirmación. A partir de estas mediciones, se sugiere también que en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1.5}$ debe existir un cambio en la intensidad del campo cristalino, que depende del contenido de estroncio en las muestras. El comportamiento de los parámetros de celda del sistema isoestructural $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{4.5}$, $0 \leq x \leq 1.0$, $Y=X$, apoyan de igual forma la transición desde un campo fuerte (para bajo contenido de Sr) hacia un campo débil (para concentraciones de Sr ≥ 0.65), en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1.5}$.

En la conductividad de los compuestos, este rearrreglo de carga sobre el plano a, b , se manifiesta con un notable incremento en el valor de esta propiedad. A

partir de $X \approx 0.90$ los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ muestran un comportamiento metálico en el que se sugiere está implicada una transición de Mott-Anderson.

Para ninguno de los compuestos preparados se encontró transición superconductoras mediante medidas de resistencia contra temperatura en el intervalo de 15-300 K.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 J.H. Sharp. Br. Ceram. Trans. J. 89, 1(1990)
- 2 F. Wells. Structural Inorganic Chemistry. 5 Th.Ed. Clarendon Press. Oxford (1975).
- 3 L.G. Tejuca, J.L. Fierro and J.M.D. Tascon. Advances in Catalysis. 36,237 (1989).
- 4 P. Ganguly and C.N.R. Rao. Journal of Solid State Chemistry. 53,193-216 (1984).
- 5 P. Ganguly. Journal of Solid State Chemistry 30,353 (1979)
- 6 R.D. Shannon. Acta Cryst. A32,751 (1976)
- 7 P. Poix. Journal of Solid State Chemistry 31, 95-102 (1980)
- 8 A. Rabenau and P. Eckerlin. Acta Cryst. 11, 304 (1958)
- 9 P. Poix. C. R. Acad. Sci. Paris. 268,1139 (1969)
- 10 D.J. Buttrey, H.R. Harrison, J.M. Honig and R.R. Schartman. Journal of Solid State Chemistry. 54, 407-13 (1984)
- 11 R. Berjoan, G. Coutures, G. Le Flem and S. Saux Journal of Solid State Chemistry. 42, 75 (1982).
- 12 K.K. Singh, P. Ganguly and J.B. Goodenough. Journal of Solid State Chemistry. 52, 254 (1984)
- 13 P. Ganguly and K. Sreedhar en Chemistry and Structural Aspects on High Temperature Superconductors. Ed. C.N.R. Rao. World Scientific. Singapore (1988).
- 14 J.B. Goodenough. Journal of the Less-Common Metals 116,83(1986)
- 15 R. Hazen. Crystal Structures of High-Temperature Superconductors. "Submitted as chapter in book:" Properties on High Temperature Superconductors. Ed. D. Ginsberg. World Scientific. Singapore. In press (1990).
- 16 J. Fontcuberta, G. Longworth and J.B. Goodenough. Physical Review B. 30, 6320 (1984).
- 17 K. Oh-Ishi et al. Jpn. J. of Applied Physics. 27, L 1449 (1988).

- 18 N. Nguyen, F. Studer et B. Rabeau. J. Phys. Chem. of Solids. 44(5), 389 (1983).
- 19 J.E. Shirber et al. Physica C. 152, 121 (1988)
- 20 A.V. Narlikar, C.V. Narasimha Rao and S.K. Agarwal. en Studies Of High Temperature Superconductors. Vol 2. Ed. A.V. Narlikar. Nova Science Publishers. N.Y.(1989).
- 21 Y. Tokura, H. Takagi and S. Ushida. Nature. 337, 345 (1989).
- 22 P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures and M. Sayer. Journal of Solid State Chemistry. 56, 32 (1985).
- 23 J. Rodríguez-Carbalal, J.L. Martínez and J. Pannetier. Physical Review B. 38, 7148 (1988).
- 24 D.J. Buttrey, H.R. Harrison, J.M. Honig and R.R. Schartman. Journal of the Solid State Chemistry. 54, 407 (1984).
- 25 J.M.Longo and P.M. Raccach. Journal of the Solid State Chemistry. 6, 526 (1973).
- 26 N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu and B. Raveau. Journal of the Solid State Chemistry. 39, 120 (1981).
- 27 J.D. Jorgensen et al. Physical Review B.38, 11337 (1988).
- 28 J. Beille et al. Physica 146 B, 307 (1987).
- 29 J. Choisnet, J.M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier and M. Leblanc. Solid State Communications 66, 1245 (1988).
- 30 C.N.R. Rao, J.D. Buttrey, N. Otsunka, P. Ganguly, H.R. Harrison, C.J. Sandberg and J.M. Honig. Journal of the Solid State Chemistry. 51, 266-69 (1984).
- 31 J.M. Bassat, P. Odier and F. Gervais .Physical Review B.35, 7126 (1987).
- 32 J.B.Goodenough and S. Ramesha. Mat. Res. Bull.17, 393-90(1982)
- 33 R. Saez-Puché, J.L. Rodríguez and F. Fernández. Inorganica Chimica Acta. 140,151-53(1987).
- 34 M. Sayer and P. Odier. Journal of the Solid State Chemistry.67,26-36(1987).
- 35 D.J. Buttrey, J.M. Honig and C.N.R. Rao. Journal of the Solid State Chemistry. 64,287-95(1986).
- 36 P. Ganguly and C.N.R. Rao. Mat. Res. Bull. 8,405-12(1973)

- 37 K.K. Singh, P. Ganguly and C.N.R. Rao. Mat. Res. Bull. 17, 493-500(1982)
- 38 C.N.R. Rao and P. Ganguly. Metal-nonmetal transitions in perovskite oxides. The Metallic and Nonmetallic States of Matter. Ed. P.P. Edwards and C.N.R. Rao. Taylor & Francis. Great Britain (1985).
- 39 J. B. Goodenough. Mat. Res. Bull. 8, 423-32(1973).
- 40 G. Blasse. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2683-84(1965)
- 41 Z. Fisk, S.W. Cheong. MRS Bulletin. January 1989.
- 42 T. Freltoft et al. Physical Review B. 36, 826-28(1987).
- 43 D. Vaknin et al. Physical Review Letters. 58, 2802-05(1987).
- 44 R. Saez-Puchè, M. Norton and S.W. Glauzinger. Mat. Res. Bull. 17, 1429-35(1982)
- 45 B. Ellman et al. Physical Review B. 39, 9012-16(1989).
- 46a N.F. Mott and E.A. Davies. Electronic Processes in non Crystalline Materials. 2nd. Ed. Oxford Univ. Press. London (1979).
- 46b N. F. Mott. Conduction in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press. New York (1987).
- 46c N. F. Mott. Physics Today/ Nov. 1978 p. 42.
- 47 R.A. Mohan Ram, L. Gonapathi, P. Ganguly and C.N.R. Rao. Journal of the Solid State Chemistry. 63, 139-47(1986).
- 48 D.J. Buttrey, J.M. Honig and C.N.R. Rao. Journal of the Solid State Chemistry. 64, 287-95(1986).
- 49 G.A. Smolenskii, V.M. Yudin and E.S. Sher. Sov. Phys. Solid State 4, 2452(1962). (Fiz. Tverd. Tela(Leningrad)4, 3350(1962)).
- 50 E. M. Larsen. Transitional Elements. W. A. Benjamin Inc. New York(1965).
- 51 G. Aeppli and D.J. Buttrey. Physical Review Letters 61, 203-6(1988).
- 52 G. Demazeau, J.L. Marty, B. Buffat, J.M. Dance, M. Pouchard, P. Dordor et B. Chevalier. Mat. Res. Bull. 17, 37-45(1982).
- 53 G. Gopalakrishnan, G. Colsmann and B. Reuter. Journal of the Solid State Chemistry 22, 145(1977).

- 54 M. Khairy, P. Odier and J. Choynet. *Journal de Physique Colloque C1, Supplement au no 2, tome 47, février 1986* page c1-831.
- 55 T. Nitadori, M. Muramatsu and M. Misono. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61,3831-37(1988).
- 56 K. Ishikawa, S. Kondo, H. Okano, S. Suzuki and Y. Suzuki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60,1295-98(1987).
- 57 K. Ishikawa, S. Kondo, Yu Suzuki, S. Takayama, K. Samada and Ya Suzuki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59,703-06(1986).
- 58 Z. Kakol, J. Spalek and J.M. Honig. *Journal of the Solid State Chemistry* 79,288-92(1989).
- 59 J. Spalek, Z. Kakol and J.M. Honig. *Mat. Res. Soc. Conf. Proc.* 1989.
- 60 J. Spalek, Z. Kakol and J.M. Honig. "enviado a *Solid State Com.*"
- 61 Z. Kakol, J. Spalek and J.M. Honig. "enviado a *Solid State Com.*"
- 62 K. Dembiski, J.M. Bassat, J.P. Coutures and P. Odier *Journal of Materials Science letters* 6,1365-67(1987).
- 63 C.N.R. Rao, P. Ganguly, K.K. Singh and R.A. Moham Ram. *Journal of the Solid State Chemistry* 72,14-23(1988).
- 64 A.R. West. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons. New Delhi (1984).
- 65 A. Espinosa. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química UNAM. en curso.
- 66 J. Lurie. Handbook of Analytical Chemistry. Mir Pub. Moscow (1975).
- 67 A. Ringbom. Formación de Complejos en Química Analítica. Alhambra. Madrid (1975).
- 68 E. Orgaz. Comunicación Personal.
- 69 R. Escudero. Comunicación Personal.
- 70 G. Charlot et D. Bezier. Analyse Quantitative Minérale. Troisième édition. Massons et Cie, Editeurs. Paris(1955).
- 71 J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards and D.G.

- Hinks. Physical Review B 40,2187 (1989)
- 72 D.J. Buttrey, P. Ganguly, J.M. Honig, C.N.R. Rao, R.R. Schartman and G.N. Subbanna. Journal of Solid State Chemistry 74,233-38 (1988).
 - 73 Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita and J.B. Goodenough. Mat. Res. Bull. 25,293-306 (1990).
 - 74 R.J. Cava, B. Batlogg, T. Palstra, J.J. Krajewski, W.F. Peck, A.P. Ramirez and L.W. Rupp. Physical Review B 43, 1229(1991).
 - 75 H. Wustenberg et al. JCPDS " Grant in Aid Report (1981)".
 - 76 J.B. Goodenough and P.M. Racciah. J. Appl. Phys 36,1031 (1965).
 - 77 R. Ward. Prog Inorg. Chem. 1,475 (1959).
 - 78 G. Demazeau, M. Pouchard and P. Hagenmuller Journal of Solid State Chemistry 18,159 (1976).
 - 79 B.W. Arbuckle, K.V. Ramanujachary, Z. Zhang and M. Greenblatt. Journal of Solid State Chemistry 88,278 (1990).
 - 80 R. F. Estrada Soto. Tesis Profesional. Fisico. Facultad de Ciencias UNAM (1988).
 - 81 P. A. Cox. The Electronic Structure and Chemistry of Solids. Oxford University Press. New York(1987). p. 153
 - 82 Wen-Jye and H. Takei. Japanese Journal of Applied Physics. 30,2,251-57(1991).
 - 83 G. Y. Gou and W. Temmerman. J. Phys. C. 21,L803-10(1988).
 - 84 N. L. Allan, J. M. Lawton and W. C. Mackodt. Philosophical Magazine B 59,2,191-206(1989).
 - 85 G. H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham and R. C. Denney. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Fifth Edition. Longman. U.K.(1989).
 - 86 C.-J. Liu, M. D. Mays, D. O. Cowan, and M. G. Sánchez. Chemistry of Materials 3,495(1991).
 - 87 A. K. Ganguly, R. Nagarajan, G. Ranga Rao, N. Y. Vasanthacharya and C.N.R. Rao. Solid State Commun. 72,195-7(1989).
 - 88 J. Rodriguez-Carbalal, M. T. Fernández-Díaz and J. L. Martínez. J. Phys: Condens. Matter 3,3125-34(1991).

- 89 A. J. de Bethune and N. A. S. Loud. Standard Aqueous Potentials and Temperature Coefficients at 25°. C.A. Hampel, Skokie (1964).
- 90 S. Aburto, M. Jimenez, M.L. Marquina, V. Marquina, R. Gómez, G. Tavizón and R. Escudero. M²S-HTSC III. July 22-26, 1991. Kanazawa Japan.
- 91 G. Tavizón, E. Orgaz and R. Escudero. M²S-HTSC III. July 22-26, 1991. Kanazawa Japan.
- 92 G. Tavizón, A. Espinosa y R. Escudero. En preparación.
- 93 G. Tavcar, B. Ogorevc, V. Hudnik and S. Pejovnik. Physica C 175, 607- 14(1991).