



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**Estudio de la dispersión Raman por Rayos X  
de la estructura electrónica de compuestos con vanadio**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Guillermo Manuel Herrera Pérez



TUTOR:

Dr. José I. Jiménez Mier y Terán  
AÑO: 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Agradecimientos

Al Posgrado en Ciencias Químicas por haberme aceptado, estado al pendiente de mis actividades académicas y apoyarme en las mismas.

Al Dr. José I. Jiménez Mier y Terán por aceptar, proponer, dirigir, aconsejar y apoyar, a fin de desarrollar y llevar a buen término este trabajo de tesis doctoral.

A CONACyT por la beca otorgada (No. 170588) y ser parte importante del apoyo académico para el desarrollo de este trabajo.

Al comité tutorial conformado por: Dr. José Manuel Saninger Blesa (CCADET), Dr. Gustavo Tavizón Alvarado (FQ), Dra. Elizabeth Chavira Martínez (IIM) y Dr. José Muestre de León (Cinvestav-Mérida) sus comentarios han sido de gran ayuda para mejorar la realización de este trabajo.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez quien brindo un gran apoyo para la realización experimental de este trabajo. De igual forma a los colaboradores que se unieron en la preparación y caracterización de los compuestos: I. Q. Carmen Vázquez, M. en C. Leticia Baños, Dr. José Guzmán, I. Q. Carlos Flores, M. en C. Gabriel Lara, M. en C. Araceli Ordoñez, M. en C. Esteban Fregoso, M. en C. Omar Novelo y M. en C. José Ocotlán. Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por todas las facilidades otorgadas.

Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) al que estuve adscrito como estudiante asociado y al apoyo incondicional para realizar y difundir este trabajo. Al Dr. Emilio Bucio y al M. en C. Paul Olalde.

Al Dr. David Ederer (U. de Tulane) por permitirme trabajar en la línea 8.0.1 del Advance Light Source (ALS), ubicado en el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) en la Universidad de California campus Berkeley, gracias a todo el personal que labora ahí. Al Dr. Jonathan Denlinger (ALS) y al Dr. Wanli Yang (ALS) que son los encargados de la línea. Así como al Dr. Alexander Moewes y al M. en C. Regan Wilks del Canadian Synchrotron Radiation Center en la Universidad de Saskatchewan. Al Dr. Clemente Heske (U. de Nevada) y al Dr. Oliver Fusch (U. de Würzburg) por prestarme el detector de emisión de rayos X (VLS).

Al sínodo que revisó este trabajo de tesis: Dr. Francisco Miguel Castro (FQ), Dr. Jorge Peón (IQ), Dr. Roberto Sato (CCADET), Dr. Gustavo Tavizón (FQ) y al Dr. Isaac Hernández (Cinvestav-Zacatenco).

Al Dr. Roberto Alejandro Ruelas Mayorga (IA) y al Dr. Israel Betancourt (IIM) por permitirme impartir clases en la Facultad de Ciencias y en el Posgrado en Materiales, así como a las generaciones de estudiantes que asistieron a esos cursos. Al M. en C. Gustavo Sosa, gracias por motivarme a tomar la decisión de incorporarme a este posgrado. M. en C. Aida Zapata, M. en C. Aduljay Remolina, M. en C. Ulises Miranda, M. en C. Sandro Baez, M. en C. José Luis, Dr. Rubén Estrada, Fís. Selene Rodríguez, M. en C. Blanca Salas, M. en C. Ana Laura Pérez M. en C. Edgar Rancel y M. en C. Cesar Shimizu.

Al Sincrotron Radiation Center (U. de Wisconsin) por la estancia corta realizada. Así como a los apoyos por parte del comité del Internacional Microscopy Congress (2006) para asistir a este evento realizado en Sapporo Japón, al Austroceram en Sydney (2007), Australia y al Synchrotron Radiation in Materials Science realizado en Campinas, Brasil (2008).

Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM, Mayo, 2009

# Tabla de contenido

Abstract.....	iv
Resumen.....	v

## Cap. 1. Introducción.

1.1 Óxidos de metales de transición.....	1
1.2 Compuesto de óxidos de vanadio.....	1
1.3 Estructura Cristalina de tipo Perovskita.....	3
1.4 Compuesto de $YVO_3$ y $LaVO_3$ .....	5
1.5 Estudios con Radiación Sincrotrón en óxidos de vanadio.....	7
1.6 Espectroscopia de Rayos-X.....	7
1.6.1 Absorción y emisión de rayos-X blandos (XAS y XES).....	8
1.6.2 Espectroscopía resonante inelástica de rayos-X (RIXS).....	10
1.7 Motivación y propuesta de trabajo.....	11
1.8 Referencias.....	12

## Cap. 2 Síntesis de los compuestos.

2.1 Preparación de las muestras.....	19
2.1.1 Composición básica.....	19
2.2 Métodos de síntesis.....	
2.2.1 Síntesis por reacción de estado sólido RES.....	19
2.2.2 Síntesis por la ruta de sol-gel.....	22
2.2.3 Síntesis por la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida.....	23
2.3 Sinterización.....	29
2.4 Reducción de la fase cristalina $MVO_4 \rightarrow MVO_3$ .....	29
2.5 Conclusiones.....	30
2.6 Referencias.....	31

## Cap. 3 Caracterización de los compuestos.

3.1 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	33
3.1.1 Gel para formar el compuesto de $YVO_4$ y $LaVO_4$ .....	33
3.2 Caracterización térmica.....	34
3.2.1 Análisis termogravimétrico (TG).....	35
3.2.2 Análisis diferencial térmico (ATD).....	35
3.2.3 Análisis térmicos TG y ATD para el compuesto de $YVO_3$ .....	36
3.2.4 Análisis térmicos TG y ATD para el compuesto de $LaVO_3$ .....	38
3.3 Caracterización estructural.....	40
3.3.1 Difracción de rayos X por el método de polvos (DRX).....	41
3.3.2 DRX para los compuestos de $YVO_4 \rightarrow YVO_3$ por SGPA.....	41
3.3.3 DRX para los compuestos de $YVO_4 \rightarrow YVO_3$ por RES.....	43
3.3.4 DRX para los compuestos de $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ por SGPA.....	44
3.3.5 DRX para los compuestos de $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ por RES.....	45
3.4 Microscopía Electrónica de barrido (MEB).....	46
3.4.1 Evaluación de tamaño promedio de grano.....	47
3.4.2 MEB para el compuesto de $YVO_3$ por SGPA.....	47



3.4.3 MEB para el compuesto de $YVO_3$ por RES.....	49
3.4.4 MEB para el compuesto de $LaVO_3$ por SGPA.....	50
3.4.5 MEB para el compuesto de $LaVO_3$ por RES.....	51
3.5 Dispersión de energía de rayos X (DEX).....	52
3.5.1 DEX para el compuesto de $YVO_3$ .....	52
3.5.2 DEX para el compuesto de $LaVO_3$ .....	52
3.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	54
3.6.1 MET para el compuesto de $YVO_3$ .....	54
3.6.2 MET para el compuesto de $LaVO_3$ .....	55
3.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (EI-TF).....	55
3.7.1 EI-TF para el compuesto de $YVO_3$ .....	56
3.7.2 EI-TF para el compuesto de $LaVO_3$ .....	57
3.8 Conclusiones.....	58
3.9 Referencias.....	59

## Cap. 4 Espectroscopia de Rayos-X

4.1 Dispositivo Experimental.....	63
4.1.1 Radiación sincrotrón.....	63
4.1.2 Anillo de almacenamiento Advanced Light Source (ALS).....	63
4.2 La Línea 8.0.....	64
4.2.1 Ondulador.....	64
4.2.2 Óptica.....	64
4.3 Mediciones de XAS y XES.....	65
4.3.1 Espectrómetro con detección en la configuración de despolarización.....	66
4.3.2 Espectrómetro con detección en la configuración de polarización... ..	67
4.3.3 Calibración.....	68
4.4 Espectros de absorción y emisión ( $V_2O_5$ , $YVO_4$ y $LaVO_4$ ).....	69
4.4.1 Espectro de absorción y de emisión del $V_2O_5$ .....	70
4.4.1 Espectro de absorción y de emisión del $YVO_4$ RES y SGPA.....	70
4.4.2 Espectro de absorción y de emisión del $LaVO_4$ RES y SGPA.....	74
4.5 Espectros de absorción y emisión ( $VF_3$ , $YVO_3$ y $LaVO_3$ ).....	78
4.5.1 Espectro de absorción y de emisión del $VF_3$ .....	81
4.5.2 Espectro de absorción y de emisión del $YVO_3$ RES y SGPA.....	82
4.5.3 Espectro de absorción y de emisión del $LaVO_3$ RES y SGPA .....	87
4.6 Conclusiones.....	89
4.7 Referencias.....	90

## Cap. 5 Cálculos Teóricos.

5.1 Cálculo Multiplete Atómico.....	93
5.2 Aproximación del ión libre.....	93
5.3 Efectos del Campo Cristalino.....	94
5.4 Efectos de Transferencia de Carga.....	95
5.5 Ión vanadio con valencia 3+.....	96
5.6 Estado Final.....	96
5.7 Simetría tetragonal $D_{4h}$ .....	97
5.8 Cálculos para los compuestos con valencia 5+.....	97
5.8.1 Cálculo para el compuesto de $V_2O_5$ .....	98
5.8.2 Cálculo para el compuesto de $YVO_4$ preparado por RES y SGPA..	99

5.8.3 Cálculo para el compuesto de $LaVO_4$ preparado por RES y SGPA	101
5.9 Cálculos para los compuestos con valencia 3+.....	103
5.9.1 Cálculos para el compuesto de $VF_3$ .....	103
5.9.2 Cálculo para el compuesto de $YVO_3$ preparado por RES y SGPA..	104
5.9.3 Cálculo para el compuesto de $LaVO_3$ preparado por RES y SGPA	106
5.10 Conclusiones.....	108
5.11 Referencias.....	108

## Cap. 6 Resultados y discusión.

6.1 Compuestos con valencia $V^{5+}$ , y configuración electrónica $d^0$ .....	111
6.2 Compuestos con valencia $V^{3+}$ , y configuración electrónica $d^2$ .....	113
6.3 Absorción en compuestos con valencia 5+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.....	113
6.3.1 Compuesto de $V_2O_5$ .....	113
6.3.2. Compuesto de $YVO_4$ preparado por RES y SGPA.....	114
6.3.3. Compuesto de $LaVO_4$ preparado por RES y SGPA.....	115
6.4 Absorción en compuestos con valencia 3+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.....	115
6.4.1 Compuesto de $VF_3$ .....	115
6.4.2. Compuesto de $YVO_3$ preparado por RES y SGPA.....	116
6.4.3. Compuestos de $LaVO_3$ RES y SGPA.....	117
6.5 Procesos dinámicos de relajación electrónica .....	117
6.5.1 Absorción y emisión de rayos-X blandos .....	117
6.5.2 Procesos de relajación electrónica .....	117
6.5.3 Escalas de tiempo en los procesos dinámicos de relajación .....	118
6.5.4 Determinación de los tiempos de relajación en $YVO_4$ y $LaVO_4$ .....	118
6.5.5 Absorción de rayos-X (TEY-Cálculo múltiplete).....	118
6.5.6 Emisión de rayos-X blandos (XES-RIXS).....	119
6.5.7 Apantallamiento.....	121
6.6 Emisión en compuestos con valencia 5+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.....	123
6.6.1 Compuesto de $V_2O_5$ .....	123
6.6.2 Compuestos de $YVO_4$ RES y SGPA.....	123
6.6.3 Compuestos de $LaVO_4$ RES y SGPA.....	124
6.7 Emisión en compuestos con valencia 3+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.....	125
6.7.1 Compuesto de $VF_3$ .....	125
6.7.2 Compuestos de $YVO_3$ RES y SGPA.....	125
6.7.3 Compuestos de $LaVO_3$ RES y SGPA.....	125
6.8 Determinación de la brecha prohibida.....	127
6.8.1 Brecha prohibida en compuestos con valencia 5+ en vanadio.....	127
6.8.2 Brecha prohibida en compuestos con valencia 3+ en vanadio.....	130
6.9 Conclusiones.....	131
6.10 Referencias.....	132

Conclusiones.....	137
-------------------	-----

## Apéndice A Refinamiento por el método de Rietveld

A.1 Compuesto de $YVO_4$ obtenido por SGPA y RES.....	141
A.2 Compuesto de $LaVO_4$ obtenido por SGPA y RES.....	142
A.3 Compuesto de $YVO_3$ obtenido por SGPA y RES.....	143
A.4 Compuesto de $LaVO_3$ obtenido por SGPA y RES.....	145
A.6 Referencias.....	146

## Abstract

In this work we present the results obtained by soft x-ray absorption and emission spectroscopies (XAS and XES) in the  $L_{2,3}$  edge of vanadium. We determined the electronic structure of vanadium compounds ( $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  and  $LaVO_4$ ) that exhibit a  $d^0$  electronic configuration ( $V^{5+}$ ). These results were compared with vanadium compounds ( $VF_3$ ,  $YVO_3$  and  $LaVO_3$ ) that exhibit a  $d^2$  electronic configuration ( $V^{3+}$ ).

The vanadates ( $YVO_4$  and  $LaVO_4$ ) were prepared by solid state reaction that produced grain size in the micrometer range. These results were compared with samples prepared by sol-gel acrylamide polymerization route (SGAP) that produced grain size in the nanometer range. The SGAP route reduced the heat treatments, with the improvement of the chemical and grain size homogeneity. In the SGAP route, the pH, the quelant agent and the microwaves assistance had an important influence on the grain shape as we discussed in the text. The  $YVO_3$  and  $LaVO_3$  compounds were obtained by reduction of  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  compounds using metallic Zr as a gatherer in vacuum. In this work we present and compared the characterization results of the crystalline structure and grain-morphology of all compounds.

The X-ray absorption results were interpreted with charge transfer multiplet calculation. In general we found good agreement between calculated spectra and experimental results. These results shown  $V_2O_5$  compound exhibits a covalent character and the  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  compounds shown an ionic character. We observed in the  $L_2$  edge of vanadium the Coster-Kronig process in the  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  compounds. The theoretical results for  $VF_3$  showed an ionic character and the  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  exhibit a covalent character.

The X-ray emission spectra obtained at  $L_2$  edge of vanadium in the  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  compounds shown two structures in the valence band  $L_\beta$ . One of them is aligned respect to  $L_3$  edge of vanadium in the absorption spectrum. This result supported the Coster-Kronig relaxation process. This process is an internal reference clock to measure the dynamical process such as: the Coster-Kronig channel, Auger channel and x-ray emission channel.

The results obtained by resonant inelastic X-ray spectroscopy (RIXS) for  $V^{5+}$  compounds showed the evolution of: the elastic emission; the inelastic emission due to the spin flip, the charge transfer states and the Coster-Kronig emission and the normal fluorescence. The RIXS results for  $V^{3+}$  compounds showed: the  $d \rightarrow d$  transitions, the charge transfer states and the normal fluorescence. The forbidden gap results for  $V^{5+}$  compounds showed insulator behaviour. The results for  $V^{3+}$  compounds showed semiconductor behaviour.

## Resumen

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos por las espectroscopias de absorción y emisión de rayos-X blandos (XAS y XES) en la orilla de absorción  $L_{2,3}$  del vanadio. La estructura electrónica se determinó en los compuestos de vanadio ( $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ ): que exhiben una configuración electrónica  $d^0$  ( $V^{5+}$ ). Estos resultados se contrastaron con los compuestos de vanadio ( $VF_3$ ,  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ ) que presentan una configuración electrónica  $d^2$  ( $V^{3+}$ ).

Los vanadatos ( $YVO_4$  y  $LaVO_4$ ) se prepararon por la reacción de estado sólido que produce tamaño de grano en el intervalo de micrómetros. Estos resultados se compararon con los vanadatos preparados por la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida (SGPA) que produce tamaño de granos en el intervalo de nanómetros. La ruta de SGPA reduce los tratamientos térmicos, mejora la homogeneidad química y del tamaño de grano. En este método, el pH, el agente quelante y la asistencia de las microondas influyen en la forma de los granos como se discute en el texto. Los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  se obtuvieron a través de la reducción de los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  usando Zr metálico como absorbedor de oxígenos en vacío. En este trabajo presentamos y comparamos también los resultados de la caracterización de la estructura cristalina y la morfología de los granos todos los compuestos.

Los resultados por absorción de rayos-X blandos se interpretaron con el cálculo multiplete con transferencia de carga. En general encontramos buen acuerdo entre los espectros calculados y los resultados experimentales. Los resultados teóricos indican que el compuesto de  $V_2O_5$  exhibe un carácter covalente y los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  exhiben un carácter iónico. En los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  se observó el proceso de tipo Coster-Kronig en la orilla  $L_2$  de vanadio. Los resultados teóricos mostraron que el compuesto de  $VF_3$  se determinó un carácter iónico y los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  exhiben un carácter covalente.

Los espectros de emisión de rayos-X colectados en la orilla  $L_2$  de vanadio en los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  mostraron dos estructuras en la banda de valencia  $L_\beta$ . Una de esas estructuras se alinea con la orilla  $L_3$  de vanadio en el espectro de absorción. Este resultado confirmó el proceso de relajación electrónica de tipo Coster-Kronig. Este proceso es un reloj interno de referencia que sirvió para medir los procesos dinámicos como son: el canal de Coster-Kronig, el canal Auger y canal de emisión de rayos-X.

Los resultados obtenidos por espectroscopia resonante inelástica de rayos-X para los compuestos  $V^{5+}$  mostraron la evolución de la emisión elástica; la emisión inelástica debida a los estados de inversión de espín, estados de transferencia de carga y la emisión de Coster-Kronig, así como la fluorescencia normal. En los resultados RIXS para los compuestos con valencia 3+ se identificaron: las transiciones  $d \rightarrow d$ , los estados de transferencia de carga y la fluorescencia normal. Los resultados de la brecha prohibida en los compuestos  $V^{5+}$  indicó un comportamiento aislante. Los resultados para los compuestos  $V^{3+}$  mostraron un comportamiento semiconductor.

# Introducción

En este capítulo describimos algunas características de los compuestos de vanadio al destacar su estructura cristalina, propiedades físicas y aplicaciones. En la siguiente sección mencionaremos algunos trabajos previos que determinan la estructura electrónica en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio a través de las espectroscopias de absorción y de emisión de rayos-X. Introduciremos la espectroscopia de absorción; emisión y resonante inelástica de rayos-X. Al término de este capítulo presentamos la motivación y la propuesta de trabajo para llevar a cabo esta investigación.

## 1.1 Óxidos de metales de transición.

Los óxidos de metales de transición son objeto de importantes investigaciones por presentar la capa  $3d$  parcialmente llena de electrones. En particular, los óxidos de metales de transición de la primera fila de la tabla periódica de los elementos que exhiben propiedades física y químicas que son aprovechadas en aplicaciones tecnológicas.

El vanadio,  $V$ , es un metal de transición que fue descubierto por el español-mexicano Andrés Manuel del Río en 1801 en Zimapán, Estado de Hidalgo, México. Su nombre proviene de la diosa escandinava de la fertilidad, Vanadis, atribuido al químico-sueco Nils Gabriel Sefström en 1830. El  $V$  se encuentra en aproximadamente 152 minerales diferentes y en forma de complejos orgánicos en el crudo maya. Los principales productores de vanadio son Australia, China y Sudáfrica con una producción anual de 38,000 tons. El  $\sim 80\%$  de vanadio se usa como ferrovandio o como aditivo en el acero. El estudio de su estructura y propiedades en forma de óxido es importante, tal como lo expondremos en las siguientes secciones, por las aplicaciones como protectores metálicos para evitar la corrosión [1, 2], así como, material catalítico y óptico.

## 1.2 Compuestos de óxidos de vanadio.

El pentaóxido de vanadio,  $V_2O_5$  y los vanadatos de itrio y de lantano, (donde el ión de vanadio presenta una valencia  $V^{5+}$  tenemos:  $YVO_4$ ;  $LaVO_4$ ; y el ión vanadio presenta una valencia  $V^{3+}$ :  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ ) son ejemplos de óxidos de vanadio. Estos compuestos y el fluoruro de vanadio,  $VF_3$  exhiben una estructura cristalina que es importante porque influye en las propiedades: mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente. Siendo también interesante cuando se presentan cambios en la estructura cristalina y esta repercute en las propiedades antes mencionadas.

En la Fig. 1.1 (a) se presenta la estructura cristalina ortorrómbica del  $V_2O_5$ . Posee una simetría en el grupo espacial  $D_{2h} Pmmn$  [3] con parámetros de la celda unitaria,  $a=11.512 \text{ \AA}$ ,  $b= 3.564 \text{ \AA}$ ,  $c= 4.368 \text{ \AA}$ ,  $V=179.2 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_x= 3.37 \text{ g/cm}^3$  [3-5].

El  $V_2O_5$  puede presentar al ión  $V^{5+}$  coordinado con oxígenos tetraédricamente  $T_d$ , así como octaédricamente  $O_h$  [7, 8], dependiendo de las condiciones de preparación. Las aplicaciones de este óxido van desde ser un catalizador [9], sensor de gas, cátodo para baterías, ventana para celdas solares, dispositivos electro-crómicos [10 a-c] hasta interruptor electrónico y/o óptico [11-13]. Este compuesto exhibe dos estados de valencia  $V^{5+}$  y  $V^{4+}$  [14-16].

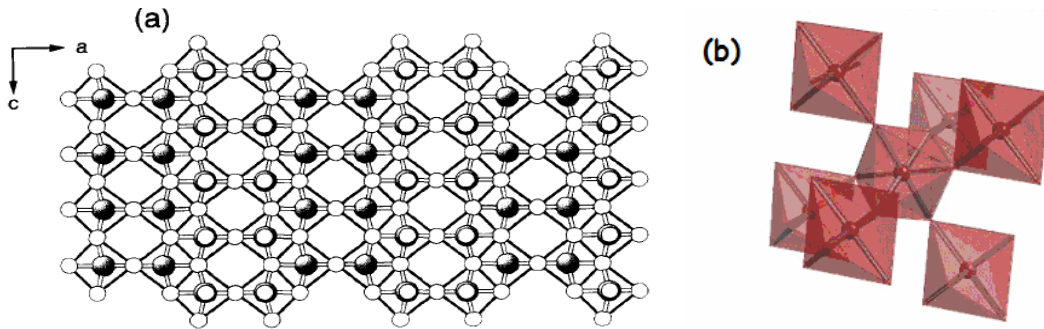


Fig. 1.1 (a) representación esquemática ideal del  $V_2O_5$ . Las esferas sin relleno denotan a los átomos de V y las esferas en negro a los átomos de O. La proyección en el plano forma pirámides cuadradas  $VO_5$  [6]. (b) representación esquemática ideal de  $VF_3$ . Los átomos de V están coordinados con 6 átomos de oxígeno formando octaedros [5].

El compuesto de  $VF_3$  presenta una estructura cristalina romboedral [17, 18] con grupo espacial  $D_{3d}^6 R\bar{3}c$  [19], ver Fig. 1.1 (b). El V está rodeado de seis oxígeno formando octaedros [18]. Las aplicaciones que tiene son como catalizador y almacenador magnético [20].

En la Fig. 1.2 (a) se muestra al compuesto de  $YVO_4$  que presenta una estructura tetragonal isoestructural con el compuesto  $ZrSiO_4$ . En el Apéndice A se muestran los parámetros de la celda unitaria obtenidos por el refinamiento de los patrones de difracción de rayos X. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura [18-27].

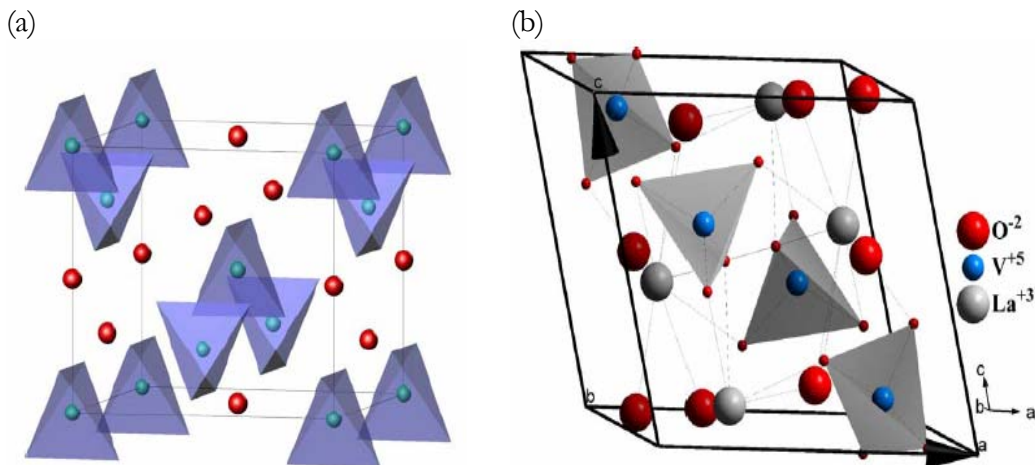


Fig. 1.2 (a) representación esquemática de una estructura de tipo zirconio para el compuesto de  $YVO_4$  isoestructural al compuesto  $ZrSiO_4$  a temperatura ambiente. El V está coordinado tetraédricamente con el O, el Y está localizado en el espacio entre los  $VO_4$ . [28]. (b) representación esquemática de una estructura de tipo monazita para el compuesto de  $LaVO_4$  isoestructural al compuesto  $CePO_4$  a temperatura ambiente [45]. La diferencia entre una estructura y otra es una deformación en la estructura cristalina.

La formación del compuesto de  $YVO_4$  está presente en las turbinas de gas, diesel y en los oleoductos debido a que el vanadio, en pequeñas concentraciones es un componente del petróleo y gasolinas, en particular es muy abundante en el crudo maya. El itrio está presente en los cerámicos que cubren el interior de las turbinas o los oleoductos. Este catión se estabiliza con el zirconio en la fase tetragonal. La idea es evitar la presencia de la fase monoclinica que produce un incremento en el volumen de la celda unitaria y causa que se formen poros y se fracture el cerámico en el interior de la turbina o el oleoducto. Si

llega a formarse esta fase, entonces el vanadio penetra en los poros, reaccionando y dando pie a oxidación, corrosión o erosión [29-33].

Los métodos de preparación reportados para compuesto de  $YVO_4$  son: reacción por estado sólido y la aplicación de varios métodos por vía húmeda como son: la reacción de precipitación directa, co-precipitación, pirólisis, el método hidrotermal, proceso sintético de micro emulsión, proceso de combustión, ruta sonoquímica, sol-gel; Pechini sol-gel, con o sin asistencia de: agentes quelantes, variación en las proporciones molares metal:agente quelante (ver diagramas de especiación en el capítulo 2), de o sin microondas. Así como, el método de irradiación por microondas, y asistencia de radiación  $\gamma$ . Los resultados obtenidos por estos métodos de vía húmeda dependen fuertemente de las condiciones de pH, generándose amplio intervalo de morfologías que van desde nanopartículas redondas, nanoagujas, nanoarroses, nanohojuelas, nanorodillos, nanoespigas hasta monocristales [34-46].

Las aplicaciones de este compuesto se extienden como: guía de ondas en láseres [47]; cristales para láseres [48-59]; polarizadores o polarímetros [60]; materiales luminiscentes [60-82]; dosimetría termoluminiscente [16]; tubos de rayos catódicos [83, 84]; pantallas de televisión planas [85]; emisor del rojo en televisión a color [86-89]; diodos de emisión [90, 91]; paneles de plasma [50]; centellador en detectores de imágenes medicas [92, 93]; catalizador [94]; cristal birrefringente [95]; emisores de luz coherente y almacenador óptico de datos [96].

El compuesto de  $LaVO_4$  presenta una estructura dimorfa, es decir, puede ser monoclinica (Fig. 1.2, lado derecho) o bien tetragonal como en el caso del compuesto de  $YVO_4$  [97-100]. Cuando las condiciones de preparación de este compuesto dan lugar a la fase monoclinica, el átomo de  $V$  está coordinado con 9 oxígenos en vez de ocho [101]. En el Apéndice A presentamos una discusión de este resultado, además se muestran los parámetros de la celda unitaria. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura [102, 103]. Este compuesto también ha sido sintetizado por las técnicas expuestas para el caso del compuesto de  $YVO_4$ . La morfología también depende del pH y en estas condiciones se pueden obtener casi el mismo intervalo de posibles formas y tamaños de cristal.

Las aplicaciones del compuesto de  $LaVO_4$  son: materiales luminiscentes [80, 104-111]; centelladores [102]; láseres, polarizadores [103]; en baterías de litio; materiales ferroeléctricos [112]; catálisis, en particular la dehidrogenación del propano [113-115], y en la oxidación selectiva de sulfuros hidrogenados [116].

### **1.3 Estructura Cristalina de tipo Perovskita.**

La estructura cristalina de tipo perovskita presenta una estequiometría  $ABO_3$ , a diferencia de otros óxidos, presenta una variedad de sustituciones en su estructura. El  $Y$  y el  $La$  son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar el sitio  $A$ . Por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes (más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica) capaces de ocupar el sitio  $B$ . No sólo existen óxidos con estructura de perovskita, el  $F$ ,  $Cl$  o  $Br$ , pueden ocupar el sitio del oxígeno en la estructura. Todas estas modificaciones estructurales le confieren a las perovskitas una gran variedad de propiedades: mecánicas, ópticas, magnéticas y eléctricas.

En la Fig. 1.3 (a) se muestra la estructura cúbica ideal (grupo espacial  $Pm\ 3m$  No. 221 [117]) de un óxido con estructura de perovskita. En esa representación, el sitio A ocupa los vértices, los sitios B (ocupados por un metal de transición como lo es el V) la posición central del cubo y los oxígenos las posiciones medias de las aristas. El sitio A presenta coordinación dodecaédrica, mientras que el sitio B presenta coordinación octaédrica. El V se encuentra rodeado de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares  $BO_6$  de tal forma que el ángulo de enlace  $B-O-B$  es de  $180^\circ$ .

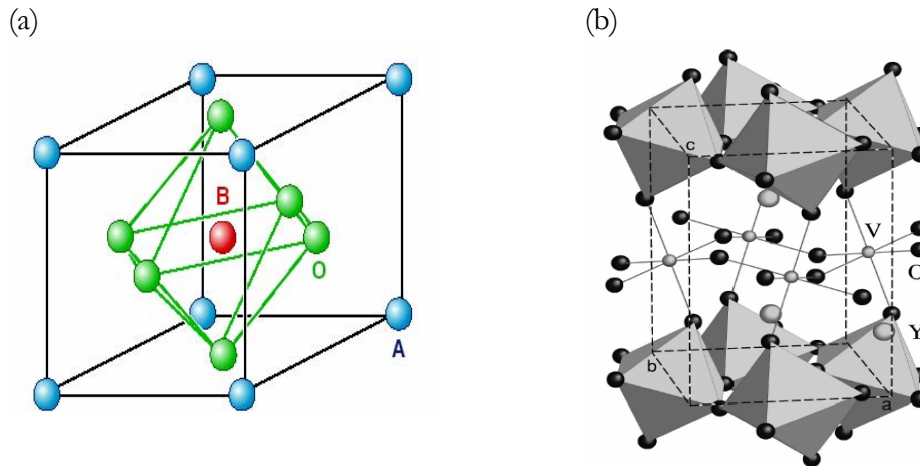


Fig. 1.3 (a) Representación esquemática de una estructura cúbica ideal de la perovskita  $ABO_3$  tomado de [118]. Estructura cristalina de tipo perovskita con los  $VO_6$  distorsionados por efectos del radio iónico debidos al catión que ocupa el sitio A.

Sin embargo, los compuestos  $ABO_3$  sufren transiciones estructurales que reducen su simetría debido a dos distorsiones fundamentales [119 a, b]:

- ❖ Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.
- ❖ Giro cooperativo de los octaedros  $BO_6$  debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A, ver Fig. 1.3 (b).

Esta última distorsión debida al giro de los octaedros es la de mayor importancia a la hora de determinar el grupo espacial al que pertenece la perovskita. Cuando uno de los octaedros gira, causa el giro de los octaedros vecinos, que puede expresarse como una combinación de giros alrededor de los ejes del octaedro. Todas las combinaciones de giros posibles dan lugar a una gran cantidad de grupos espaciales [119].

Goldschmidt [120, 121] caracterizó los límites de tolerancia de la estructura con el tamaño de los sitios a través de la siguiente expresión ec. 1.1:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

donde  $t$  es lo que se conoce como “factor de tolerancia”, y  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios de los respectivos iones que ocupan los sitios A, B y el del oxígeno O.

La estructura cúbica ideal presenta un valor de  $t=1$ , aunque la estructura de perovskita está presente como tal dentro del intervalo  $0.75 < t < 1$ . Un valor del factor de tolerancia  $< 1$  produce una compresión de los enlaces  $B-O$ , a la vez que los enlaces  $A-O$  se estiran. La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros  $BO_6$ .



Según el eje de la celda cúbica primitiva, alrededor del cual se produce el giro de los octaedros, resulta un determinado grupo espacial:

- i)  $0.9 < t < 1$ : el giro de los octaedros se produce alrededor del eje cúbico [111] dando lugar a la aparición de la estructura romboédrica  $R\bar{3}c$  característica de  $LaAlO_3$ . En este caso también se produce la reducción del ángulo de enlace  $B-O-B$ , que pasa de  $180^\circ$  a  $(180^\circ - \varphi)$ . El valor de  $\varphi$  se incrementa a medida que el factor de tolerancia se va haciendo más pequeño.
- ii)  $0.75 < t < 0.9$ : el giro cooperativo de los octaedros tiene lugar alrededor del eje cúbico [110], lo que optimiza la distancia de enlace  $A-O$ , reduce el ángulo de enlace  $B-O-B$  y produce un alargamiento de la celda unitaria. Esto da lugar a una distorsión ortorrómbica de la estructura y a la aparición del grupo espacial  $Pbnm$  o en notación estándar  $Pnma$ , característico del compuesto  $GdFeO_3$ .

### 1.4 Compuestos de $YVO_3$ y $LaVO_3$ .

A temperatura ambiente, los compuestos de  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  presentan una estructura cristalina ortorrómbica (Fig. 1.4). Su estructura puede ser derivada de una perovskita cúbica  $ABO_3$  con el sitio  $A = La, Y$  y el sitio  $B = V$  [122]. Por el efecto de los radios iónicos [124] el octaedro  $VO_6$  se desplaza y oscila alrededor del eje  $b$  y puede rotar alrededor del eje  $c$  presentándose una distorsión de la estructura [122, 123]. Este tipo de distorsión se le asocia al compuesto de  $GdFeO_3$ ; esta estructura es descrita con el grupo espacial  $Pnma$  o  $Pbnm$  [122, 125, 126, 128, 129a-b, 131, 133-135]. Los parámetros de la celda unitaria están especificados en el Apéndice A.

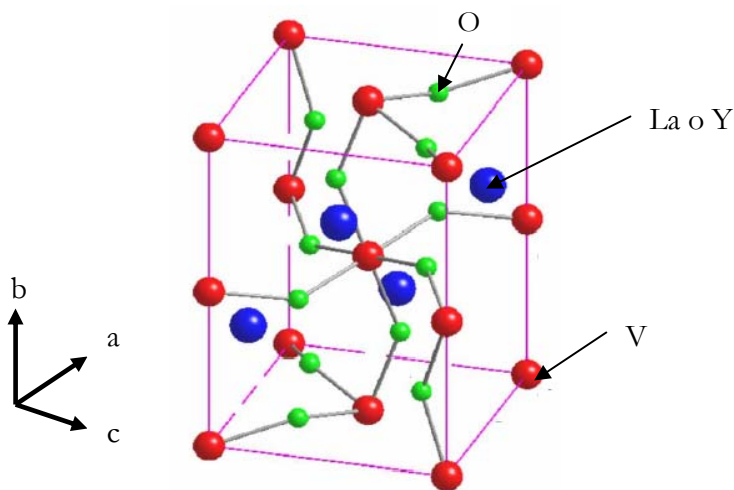


Fig. 1.4 Representación esquemática de la estructura cristalina de tipo perovskita para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ , tomado de [133].

Estos compuestos exhiben un fuerte carácter covalente entre los orbitales  $2p$  del oxígeno  $O$  y los orbitales vacíos  $e_g$  en el sitio  $B$  y  $d$  en el sitio  $A$ , a temperatura ambiente. [122] Esto se manifiesta cuando el sitio  $A$  empuja a los átomos  $O$  que están muy próximos [122]. A pesar de que el nivel  $4d$  del  $Y$  está cercano al nivel  $2p$  del  $O$ , en comparación del nivel  $5d$   $La$ , el carácter covalente  $AO$  aumenta cuando se va de  $LaVO_3$  a  $YVO_3$  [122]. Este resultado influye en las distancias y ángulos [122, 125-127, 129, 131], por ejemplo, la distancia más corta disminuye entre un 14 % y un 20 % del promedio, y el ángulo se

incrementa de  $12^\circ$  a  $18^\circ$  cuando hay desplazamiento y cuando hay rotación de  $7^\circ$  a  $13^\circ$  [122]. Entonces se obtiene un cubo deformado, de tal forma que una o dos de las diagonales *ABA* son más pequeñas que el promedio por un 4 % y un 10 % en *LaVO<sub>3</sub>* e *YVO<sub>3</sub>* [122].

La deformación de un octaedro *VO<sub>6</sub>* hace que se pierda la degeneración orbital asociada a una simetría octaédrica con una configuración  $t^2_{2g} e^o_g$  del ión  $V^{3+}$ . En un sitio octaédrico el estado basal  $^3F_2$  de un ión libre de  $V^{3+}$  se transforma a una configuración  $^3T_{1g}: t^2_{2g} e^o_g$  teniendo una degeneración orbital tetragonal que puede llegar a presentar una deformación romboédrica en *VO<sub>6</sub>* [121, 136].

A temperatura ambiente el compuesto de *YVO<sub>3</sub>* presenta un ordenamiento orbital de tipo C (denotado por *C<sub>OO</sub>*) con un ordenamiento de espín de tipo G (*G<sub>SO</sub>*), es decir, los momentos magnéticos se alinean ferromagnéticamente en el eje *c*, mientras que en el plano *ab* es anti-ferromagnético [137-140]. El compuesto *LaVO<sub>3</sub>* muestra un ordenamiento orbital de tipo G (*G<sub>OO</sub>*) con ordenamiento de espín tipo C (*C<sub>SO</sub>*) [141, 142]. La Fig. 1.5 (a) representa el ordenamiento para el compuesto de *YVO<sub>3</sub>* y (b) para el compuesto de *LaVO<sub>3</sub>*. La diferencia entre los ordenamientos radica en el efecto de radio iónico. Los electrones de valencia  $V^{3+}$  están localizados en los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  [143-146].

Este comportamiento da pie a que se estudie el fenómeno de magnetización reversible [147, 148], efectos de memoria magnética [149] como se observa en las ferritas en los primeros estudios reportados por Néel [150]. Estos estudios permiten aplicar a estos compuestos como dispositivos de almacenamiento y grabadores magnéticos [151].

Mencionaremos, sin entrar a detalles, que al evaluar la estructura cristalina y electrónica en bajas temperaturas, estos compuestos presentan de transiciones de fase cristalina que son acompañadas de transiciones de fase magnética (ordenamiento orbital y de espín), así como de cambios en las propiedades eléctricas al pasar de aislante a conductor [152-161]. Estas caracterizaciones están fuera del alcance de este trabajo, consideramos importante mencionarlo para posibles trabajos a futuro.

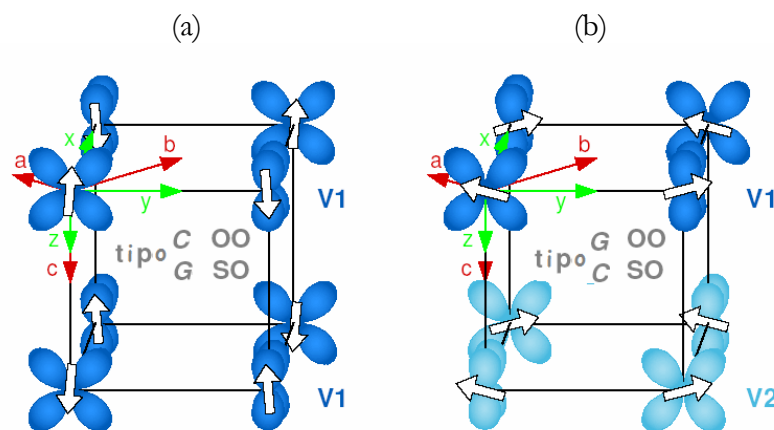


Fig. 1.5 (a) representación esquemática del ordenamiento orbital y de espín en los compuestos de *YVO<sub>3</sub>*; (b) ordenamiento orbital y de espín para el compuesto de *LaVO<sub>3</sub>*, tomado de [133].

## 1.5 Estudios de radiación sincrotrón en óxidos de vanadio.

Varios de los estudios de las transiciones en la estructura cristalina, ordenamiento orbital, ordenamiento de espín, propiedades magnéticas y eléctricas en los compuestos de vanadio se han realizado con ayuda de la radiación sincrotrón. Esta técnica permite estudiar también la estructura electrónica en la orilla  $K$  y en la orilla  $L_{2,3}$  en el ión de vanadio. Se han reportado en la literatura algunos estudios relacionados con estas orillas para comprender la interacción coulombiana  $3d-3d$  en  $V$ , así como, los efectos de la hibridización entre las bandas  $3d$  en  $V$  y  $2p$  en el oxígeno. Esto es con la finalidad de poder relacionar la fuerte correlación electrónica con la estructura cristalina y propiedades que exhiben estos compuestos. Además, a través de estas técnicas es posible determinar una valencia formal o pueden encontrarse valencias mixtas ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ ) en el ión de vanadio. En la Tabla 1.1 se muestran los trabajos realizados en óxidos de vanadio obtenidos por el uso de radiación sincrotrón y reportados en la literatura. Los estudios se han realizado principalmente por espectroscopia de absorción y de emisión de rayos-X blandos en la orilla  $K$  y  $L_{2,3}$  del ión vanadio. También se presentan dos referencias que han reportado resultados en la orilla  $K$  en el ión de vanadio.

Tabla 1.1

Compuesto	Edo. oxidación	Conf. Electr.	referencia
$V_2O_5$	5+	$3d^0$	[162, 167, 171]
$(Cu, V) Sr_2Ca_n$ $_iCu_nO_y$	5+	$3d^0$	[165]
$BiVO_4$	5+	$3d^0$	[177]
$VO_2$	4+	$3d^1$	[162, 163, 164, 169]
$V_2O_3$	3+	$3d^2$	[162, 169, 171] orilla $K$ [166]
$SrVO_3$	3+	$3d^2$	[171]
$CaVO_3$	4+	$3d^1$	[175]
$YVO_3$	3+	$3d^2$	Orilla $K$ [172, 175]
$VF_3$	3+	$3d^2$	[174]
$V$ metálico	2+	$3d^3$	[176]
$NaV_2O_5$	4+, 5+		[168, 170, 177]
$V_6O_{13}$	4+, 5+		[169]
$Mo_xV_{1-x}O_2$			[168]

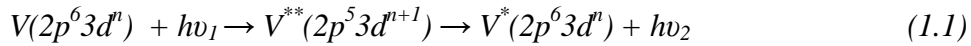
Compuestos en su mayoría óxidos de vanadio, estados de oxidación formal o mixta, configuración electrónica y las referencias reportadas en la literatura que han evaluado la orilla  $L_{2,3}$  en el ión de vanadio.

## 1.6 Espectroscopia de Rayos-X

El propósito de esta sección es presentar los conceptos básicos que son de utilidad en el estudio de la estructura electrónica de compuestos sólidos. Centrándonos en las espectroscopias de absorción y de emisión resonante de rayos-X blandos, y al ión vanadio que presenta una valencia y configuración electrónica  $V^{5+} (d^0)$  y  $V^{3+} (d^2)$ .

El principio básico consiste en hacer incidir un fotón  $h\nu_I$  para promover un electrón del ión vanadio ( $V$ ) de la capa interna  $2p$  a una capa  $3d$ . El proceso de decaimiento del

electrón se estudia por la emisión de un fotón  $h\nu_2$ . Todo el proceso se establece en la ec. 1.1.



donde  $n=0, 2$  para los casos  $V^{5+}$  y  $V^{3+}$ .  $V$  representa el estado inicial,  $V^{**}$  el estado intermedio y  $V^*$  el estado final.

### 1.6.1 Absorción y emisión de rayos-X blandos (XAS y XES).

Los experimentos espectroscópicos que se realizan por absorción de rayos-X blandos (por su acrónimo en inglés, X-ray absorption spectroscopy, XAS) y emisión de rayos-X blandos (X-ray emission spectroscopy, XES) proporciona información que es muy útil para entender la estructura electrónica de una amplia variedad de compuestos sólidos [178-181].

En la Fig. 1.6 (a) se muestra el proceso XAS donde un electrón de  $V$  localizado en la capa interna  $2p_{1/2}$  o  $2p_{3/2}$ <sup>1</sup> (orilla  $L_{2,3}$ ) al incidir un fotón de rayos-X, de energía  $\Omega$ , se promueve a un estado intermedio que esta desocupado. En (b) se presenta un ejemplo de la estructura en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio para el compuesto de  $V_2O_5$  que se observa en un espectro de absorción. Esta técnica permite estudiar las orillas de absorción para identificar los elementos presentes en un compuesto [182]. La información que se obtiene por esta técnica son los estados desocupados en la banda de conducción de carácter  $d$  en el ión  $V$  [183].

La ec. 1.2 representa este proceso cuando se hace incidir un fotón de entrada de energía  $\Omega$  en el ión de vanadio,  $V$ .



El decaimiento de un electrón para llenar el hueco de la capa  $2p_{1/2}$  o  $2p_{3/2}$  (orilla  $L_{\alpha,\beta}$ ) se monitorea por la emisión un fotón de salida, de energía  $\omega$ , generándose un espectro XES. Este espectro proporciona información de la densidad de estados de los niveles ocupados en la banda de valencia [183, 184]. La ec. 1.3 representa este proceso.



En la Fig. 1.7 (a) se muestra un esquema del proceso de emisión donde el electrón que se promovió al estado intermedio puede decaer por fluorescencia resonante también conocida como emisión elástica (línea punteada) o bien por fluorescencia no resonante conocida como emisión inelástica (línea continua); (b) muestra la evolución de espectros XES obtenidos en las energías de excitación etiquetados por barras en el espectro XAS para el compuesto  $V_2O_5$ . En los espectros XES se etiqueta con una línea continua a la

---

<sup>1</sup> Para un electrón, los números cuánticos están indicados con el momento orbital  $L$ , el momento de espín  $S$  de  $1/2$  y el momento total  $J$ , con dos valores  $L+1/2$  y  $L-1/2$ . Un término esta escrito como  $^{2s+1}X_J$ , donde  $X$  corresponde a una letra de acuerdo al valor de  $L$ .  $X=s, p, d, f$  y  $g$  para  $L=0, 1, 2, 3$  y  $4$ . Para un electrón  $p$ ,  $L=1$ ,  $S=1/2$ , y  $J$  puede ser  $1/2$  o  $3/2$ , que corresponden a los términos  $^2P_{1/2}$  y  $^2P_{3/2}$ .

emisión elástica (esta alineado con las etiquetas en el espectro XAS); la banda de valencia compuesta por las orillas  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  se observan a mas bajas energías y la emisión normal (línea punteada) localizada en 511.5 eV.

Si el electrón interno se excita resonantemente es decir, la energía de excitación del fotón incidente coincide con la energía de la transición de un estado inicial a un estado intermedio ( $2p \rightarrow 3d$ ), entonces el XES resultante dependerá de la energía del fotón incidente  $\Omega$ . Este tipo de emisión resonante se le conoce como RXES [185]. Si un electrón se excita al continuo por encima del umbral de absorción denotaremos este tipo de emisión normal como NXES, aquí la forma espectral no depende de  $\Omega$  [183].

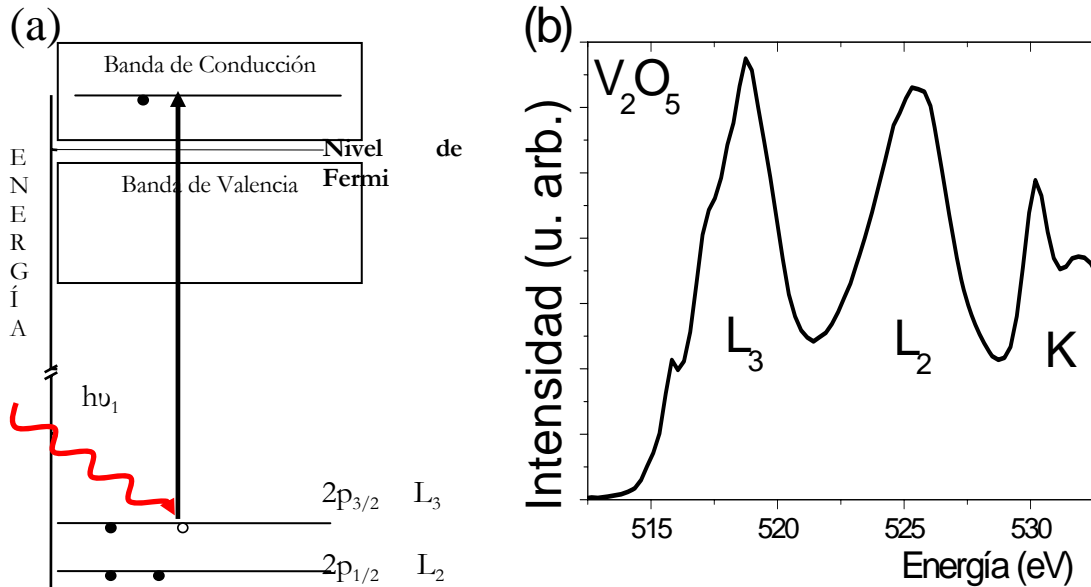


Fig. 1.6 (a) diagrama esquemático del proceso de absorción. La flecha indica la promoción de electrón localizado en  $2p_{3/2}$  a un estado desocupado en la banda de conducción para generar la orilla  $L_3$ . (b) espectro de absorción experimental (intensidad en función de la energía) para el compuesto de  $V_2O_5$ , donde se estudia las orillas  $L_{2,3}$  de vanadio y la orilla  $K$  de oxígeno.

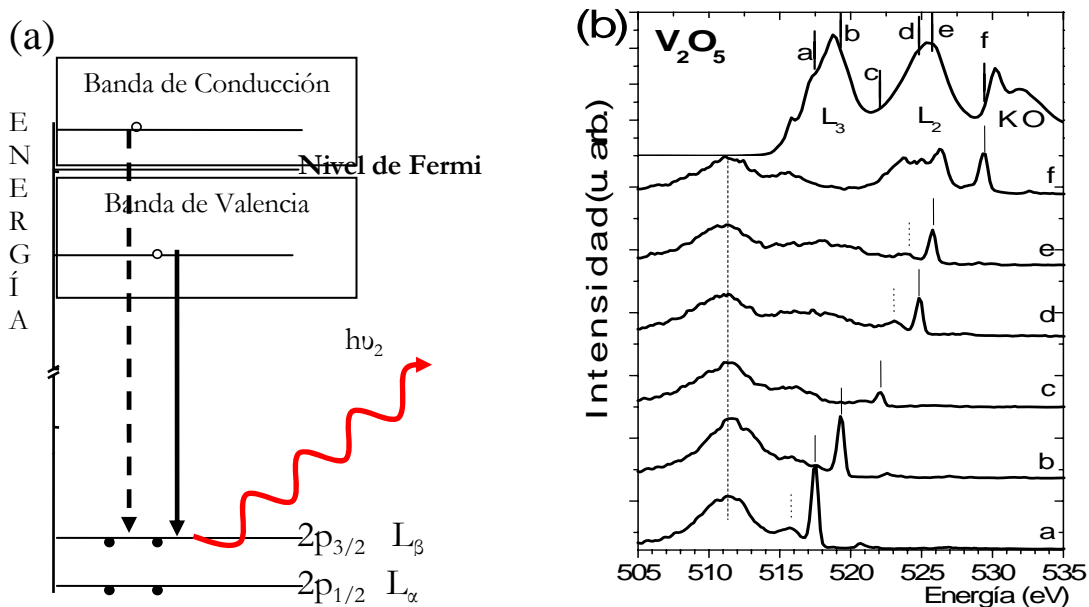


Fig. 1.7. (a) diagrama esquemático del proceso de emisión de rayos-X blandos la línea punteada es la emisión elástica debida al decaimiento del electrón que está en el estado intermedio al que se promovió

inicialmente. La línea continua es el decaimiento del electrón que proviene de un estado ocupado en la banda de valencia para llenar el hueco de la capa  $2p_{3/2}$  emisión inelástica. (b) espectros XES para el compuesto de  $V_2O_5$  a diferentes energías de excitación seleccionadas previamente en el espectro de absorción (etiquetas a-f). Las líneas verticales indican la emisión elástica; las líneas verticales punteadas indican la emisión inelástica y la línea punteada centrada en  $511.5 \text{ eV}$  indica la emisión normal.

Ambos procesos son sensibles al elemento atómico. De igual forma ambos procesos siguen las reglas de selección dipolar eléctrica, de esta forma uno obtiene información acerca del momento angular proyectado en los estados electrónicos. Los fotones de entrada y de salida no están afectados por campos externos. Esto significa que durante los experimentos no se ven afectados por campos magnéticos o eléctricos. Los rayos-X blandos tienen una longitud de penetración en los materiales de unos cientos de nanómetros. Por lo que se puede obtener información del bulto de los compuestos [186].

### 1.6.2 Espectroscopia resonante inelástica de rayos-X (RIXS).

La muestra no sólo puede absorber luz, también la dispersa. Por lo que, el espectro  $RXES$  se clasifica en dos categorías: cuando la energía del fotón incidente  $\Omega = \omega$ , el espectro es elásticamente resonante. Cuando  $\omega \neq \Omega$ , la dispersión de rayos-X es inelástica resonante (RIXS) [187-197], también es conocida como *dispersión Raman*. En la Fig. 1.8 (a) se presenta un diagrama que muestra el proceso de dos fotones; el primer fotón  $\Omega = h\nu_1$  promueve un electrón de alguna de las capas  $2p$  a un estado desocupado en la banda de conducción, el segundo fotón  $\omega = h\nu_2$  es emitido durante el proceso de decaimiento del electrón que proviene de un estado ocupado en la banda de valencia.  $RXES$  y  $NXES$  incluyen absorción y emisión [198, 199]. En emisión normal la energía de los fotones de salida es independiente de la energía de los fotones de excitación. En la dispersión Raman la energía de los fotones sigue linealmente a la energía de los fotones de entrada.

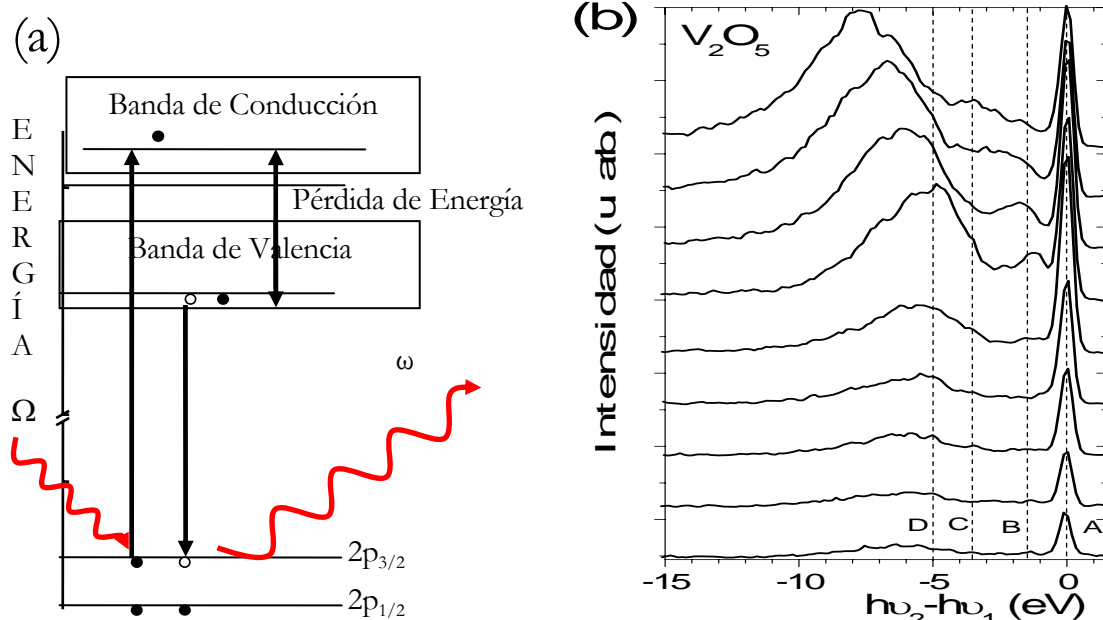


Fig. 1.8. (a) diagrama para una dispersión de rayos-X inelástica. La diferencia entre la energía del fotón de salida menos la energía del fotón de entrada se le conoce como pérdida de energía. (b) muestra la evolución de los espectros RIXS obtenidos en el compuesto de  $V_2O_5$ . El pico elástico identificado como A en la Fig. 4.2 (b) está centrado en cero  $eV$ . Las emisiones inelásticas B ( $1.4 \text{ eV}$ ), C ( $3.6 \text{ eV}$ ) y D ( $5.0 \text{ eV}$ ) se les conoce también como pérdidas de energías y son debidas a estados de inversión de espín (B) y estados de transferencia de carga (C y D) y serán discutidas en el capítulo 6.

En RIXS lo que se mide es la intensidad de los rayos-X emitidos en función de la diferencia de energía entre el fotón de salida y el de entrada  $E=Q-\omega$ . Los resultados permiten determinar la naturaleza de la banda prohibida e investigar los efectos de hibridización en la banda de valencia entre el *orbital d* del metal de transición y el *orbital p* del ligando.

El proceso de dos fotones está descrito por la expresión de Kramers-Heisenberg [200-204]:

$$\sigma(\nu_1, \nu_2) \propto \sum_f \left| \sum_i \frac{\langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \langle i | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | g \rangle}{h\nu_1 - (E_i - E_g) - i\Gamma_i/2} \right|^2 \delta[h(\nu_2 - \nu_1) - (E_f - E_g)] \quad (4.4)$$

donde las configuraciones electrónicas en el estado inicial, intermedio y final las denotados por  $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$  y  $|f\rangle$  con energías en el estado inicial  $E_g$ , intermedio,  $E_i$  y final  $E_f$ . El operador de transición  $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$  supone que todas las transiciones son dipolares eléctricas,  $\vec{\varepsilon}$  es el vector de polarización de los rayos-X de entrada y de salida y  $r$  es la coordenada del electrón que está involucrado en la transición [205, 206] ambas transiciones representan la interferencia entre las diferentes trayectorias de la dispersión.  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$  son la energías de excitación y de emisión.  $\Gamma_i$  es el ancho natural y esta relacionado con el tiempo de vida  $\tau$  del hueco  $2p$  a través de  $\Gamma \sim 1/\tau$ . La función  $\delta$  asegura la conservación de energía. En el numerador se observa que las transiciones dipolares están al cuadrado, entonces la suma de todos los estados intermedios esta dado por las amplitudes.

## 1.7 Motivación y propuesta de trabajo.

En la sección anterior se ha comentado que hay pocos trabajos relacionados con el estudio de la estructura electrónica en compuestos de vanadio. El trabajo de tesis que presentamos consiste en estudiar la estructura electrónica obtenida por espectroscopia absorción y de emisión de rayos-X blandos en la orilla  $L_{2,3}$  del ión vanadio.

Los compuestos que se analizan son en su mayoría óxidos de vanadio ( $V_2O_5$  y los vanadatos  $YVO_4$ ;  $LaVO_4$ ;  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ ) y el trifluoruro de vanadio ( $VF_3$ ). Los vanadatos se prepararon por la reacción de estado sólido y los resultados obtenidos por este método se contrastan con los resultados obtenidos por la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida.

La presentación de este trabajo de tesis la dividimos en los siguientes capítulos:

En el segundo capítulo se describen los métodos de síntesis química usados en la preparación de los compuestos. Contrastamos la reacción por estado sólido, RES con una propuesta por vía húmeda conocida como la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida, SGPA. Se esboza el método de reducción de los compuestos para pasar de una valencia 5+ a 3+ en el ión de vanadio.

En el tercer capítulo se sustenta el tratamiento térmico empleado en la preparación de las muestras por los análisis termogravimétrico y térmico diferencial. Se analizan y se interpretan los resultados obtenidos por la caracterización estructural a través de los resultados por difracción de rayos-X por el método de polvos y microscopia electrónica de transmisión. Se presentan los resultados de la evolución en la morfología de los granos

y de composición química en estos compuestos por microscopia de fuerza atómica; microscopia electrónica de barrido y energía de dispersión de rayos-X.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos por la espectroscopia de absorción y la espectroscopia de emisión de rayos-X blandos para entender la estructura electrónica en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio.

En el quinto capítulo se muestran los resultados obtenidos por el cálculo atómico multiplete que permite la interpretación de los espectros de absorción. Estos cálculos incluyen los efectos de campo cristalino y los efectos de transferencia de carga. La inclusión de estos efectos mejora la reproducción del espectro experimental permitiendo una mejor interpretación.

En el sexto capítulo se discuten los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5. Se presenta el análisis de las curvas de dispersión Raman obtenidas por la espectroscopia resonante inelástica. Al término de este trabajo se resumen los principales resultados.

En el Apéndice A se muestran los resultados obtenidos por el refinamiento de los patrones de difracción usando el método de Rietveld.

## 1.8 Referencias.

- [1] J. C. Scurry. The Fundamentals of Corrosion. Pergamon, New York, USA 1990
- [2] J. A. T. Fromhold. Theory of Metal Oxidation. North-Holland. New York. USA 1976
- [3] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz., *Appl. Catal. A: General* 1997, **157**, 3-22
- [4] R. Enjalbert, J. Galy., *Acta Cryst.* 1986, **C42**, 1467-1469
- [5] C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot., *Impedance Contributions Online* 2004, **2** P3-1-P3-10 [url: <http://accessimpedance.iusi.bas.bg>] sitio visitado 12 de septiembre del 2008
- [6] V. P. Filonenko, M. Sundlerg, P. –E. Werner, I. P. Zibrov., *Acta Cryst.* 2004, **B60**, 375-381
- [7] V. Sokolovskii, F. Arena, S. Coluccia, A. Parmaliana., *J. Catal.* 1998, **173**, 238-242
- [8] A. Kumar, P. Singh, N. Kulkarni, D. Kaur., *Thin Solid Films* 2008, **516**, 912-918
- [9] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen., *Appl. Catal. A: General* 1997, **157**, 67-90
- [10a] K. Takahashi, S. J. Limmer, Y. Wang, G. Cao., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, **44**, 662-668; [b] K. Takahashi, S. J. Limmer, Y. Wang, G. Cao., *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 9795-9800; [c] K. Takahashi, Y. Wang, G. Cao., *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**, 053102
- [11] K. Lee, Y. Wang, G. Cao., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 16700-16704
- [12] Z. S. El Mandouh, M. S. Selin., *Thin Solid Films* 2000, **371**, 259-263
- [13] A. S. Vuk, S. Bencic, B. Orel, F. Decker., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2002, **23**, 53-66
- [14] A. A. Bahgat, F. A. Ibrahim, M. M. El Desoky., *Thin Solid Films* 2005, **489**, 68-73
- [15] R. Ceccato, G. Carturan, F. Decker, F. Artuso., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003, **26**, 1071-1074
- [16] A. K. Bandyopadhyay., *J. Mater. Sci.* 1980, **15**, 1478-1482
- [17] B. J. Sturm, C. W. Sheridan., *Vanadium (III) Fluoride Inorganic Syntheses* 1963, **7**, 52-54
- [18] Web Elements Periodic Table of the Elements | Vanadium | vanadium trifluoride, Mark Winter, The University of Sheffield en línea, Copyright 1993-2008 [url: [http://www.webelements.com/compounds/vanadium/vanadium\\_trifluoride.html](http://www.webelements.com/compounds/vanadium/vanadium_trifluoride.html)] sitio visitado el 27 de noviembre del 2008
- [19] K. H. Jack, V. Gutmann., *Acta Cryst.* 1951, **4**, 246
- [20] S. R. Qiu, J. A. Yarmoff., *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 115409-1
- [21] J. A. Baglio, G. Gashurov., *Acta Cryst. B* 1968, **24**, 292
- [22] I. M. Curelaru, E. Suoninen, P. Ahlqvist, P. Apell, E. Minni, T. Ronnhult, K. –G. Strid., *Phys Rev. B* 1980, **22**, 10, 4698-4709
- [23] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast., *Phys. Rev.* 1968, **168**, 3, 964-969



- [24] O. Guillot-Noël, B. Viana, B. Bellamy, D. Gourier, G. B. Zogo-Mboulou, S. Jandl., *Opt. Mater.* 2000, **13**, 427-437
- [25] G. J. Bowden., *Aust. J. Phys.* 1998, **51**, 201-236
- [26] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters., *Phys. Rev.* 1967, **155**, 2, 178-187
- [27] P. P. Yaney, L. G. DeShazer., *J. Opt. Soc. Am.* 1976, **66**, 12, 1405-1414
- [28] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand., *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 064109
- [29] C. Batista, A. Portinha, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, C. R. Oliveira., *Surf. Coat. Technol.* 2006, **200**, 6783-6791
- [30] I. Gurrappa., *J. Mater. Sci. Lett.* 1998, **17**, 1267-1269
- [31] R. L. Jones., *J. Thermal Spray Technol.* 1997, **6** (1), 77-84
- [32] S. Raghavan, M. J. Mayo., *Surf. Coat. Technol.* 2002, **160**, 187-196
- [33] P. -C. Tsai, C. -S. Hsu., *Surf. Coat. Technol.* 2004, **183**, 29-24
- [34] S. Erdei., *J. Mater. Sci.* 1995, **30**, 4950-4959
- [35] K. Riwozki, M. Haase., *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 10129-10135
- [36] X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu., *J. Cryst. Growth* 1999 **200** 199-203
- [37] M. Haase, K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski., *J. Alloys Compd.* 2000, **303-304** 191-197
- [38] V. V. Kochurikhin, M. A. Ivanov, W. S. Yang, S. J. Suh, D. H. Yooh., *J. Cryst. Growth.* 2001, 229 179-183
- [39] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. -P. Boilot., *Chem. Mater.* 2002, **14**, 5 2264-2269
- [40] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y. Lu., *Solid State Comm.* 2002, **124** 35-38
- [41] H. Wu, H. Xu, Q. Su, T. Chen, M. Wu., *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 1223-1228
- [42] H. Y. Xu, H. Wang, T. N. Jin, H. Yan., *Nanotechnology* 2005, **16** 65-69
- [43] X. Wu, Y. Tao, C. Mao, D. Liu, Y. Mao., *J. Cryst. Growth* 2006, **290**, 207-212
- [44] A. V. Klassen, M. Matsukura, O. Nakamura, V. V. Kochurikhin, M. A. Ivanov, G. Y. Orlova, A. Miyamoto, Y. Furukawa., *J. Cryst. Growth* 2008, **310**, 2895-2898
- [45] A. R. Forbes, C. D. McMillen, H. G. Gisber, J. W. Kolis., *J. Cryst. Growth* 2008, **310** 4472-4476
- [46] K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki., *J. Cryst. Growth* 2006, **286**, 288-293
- [47] D. R. Milev, P. A. Anasov, A. Og. Dikovska, I. G. Dimitrov, K. P. Petrov, G. V. Avdeev., *Appl. Surf. Sci.* 2008
- [48] C. Goutaudier, F. S. Ermeneux, M. T. Cohen-Adad, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli, *Mater. Res. Bull.* 1998, **33**, 10, 1457-1465
- [49] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, J. Lu., *Optics Commun.* 2001, **194**, 201-206
- [50] T. Shonai, M. Higuchi, K. Kodaira., *J. Cryst. Growth* 2001, **233**, 477-482
- [51] S. Zhang, X. Wu, X. Yan, D. Ni, Y. Song., *J. Cryst. Growth* 2003, **247**, 428-431
- [52] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin., *J. Solid State Chem.* 2004 **177**, 2649-2654
- [53] L. -Z. Zhang, Z. -S. Hu, Z. -B. Lin, G. -F. Wang, S. -K. Lin., *Chinese J. Struct. Chem.* 2002, **11**, 613-616
- [54] N. P. Barnes, M. E. Storm, P. L. Cross, M. W. Skolaut Jr., *IEEE J. Quantum Electron.* 1990, **26**, 3, 558-568
- [55] T. Taira, A. Mukai, Y. Nozawa, T. Kobayashi., *Opt. Lett.* 1991, **16**, 24, 1955-1957
- [56] P. Zeller, P. Peuser., *Opt. Lett.* 2000, **25**, 1, 34-36
- [57] E. Cavalli, M. Bettinelli, A. Belletti, A. Speghini., *J. Alloys Compd.* 2002, **341**, 107-110
- [58] K. Du, D. Li, H. Zhang, P. Shi, X. Wei, R. Diart., *Opt. Lett.* 2003, **28**, 2 87-89
- [59] X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu., *J. Cryst. Growth* 1999, **200** 199-203
- [60] G. R. Bai, H. Zhang, C. M. Foster., *Thin Solid Films.* 1998, **321**, 115-122
- [61] V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J. -P. Boilot, P. Aschenhoug, B. Viana., *Surf. Sci.* 2003, **532-535**, 444-449
- [62] K. Byrappa, C. K. Chandashekar, B. Basavalingu, K. M. Lokanatha Rai, S. Ananda, M. Yoshimura., *J. Cryst. Growth*, 2007, **306**, 94-101.

- [63] J. Chen, F. Guo, N. Zhuang, J. Lan, X. Hu, S. Gao., *J. Cryst. Growth* 2002, **243**, 450-455
- [64] A. Huignard, T. Gacoin, J. -P. Boilot., *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 4, 1090-1094
- [65] K. Riwozki, M. Haase., *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 51, 12709-12713
- [66] A. Huignard, V. Bruisette, A. -C. Franville, T. Gacoin, J. -P. Boilot., *J. Phys. Chem. B* 2003, **107**, 28, 6757-6759
- [67] C. -H. Yan, L. D. Sun, C. -S. Liao, Y. -X. Zhang, Y. -Q. Lu, S. -H. Huang, S. -Z. Lü., *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 20, 3511-3513
- [68] P. Gerner, K. Krämer, H. U. Güdel., *J. Lumin.* 2003, **102-103**, 112-118
- [69] L. Yanhong, H. Guanyan., *J. Solid State Chem.* 2005, **178**, 645-649
- [70] L. Chen, G. Liu, Y. Liu, K. Huang, *J. Mater. Process. Technol.* 2008, **198**, 129-133
- [71] F. C. Palilla, A. K. Levine., *Appl. Opt.* 1966, **5**, 9, 1467-1468
- [72] W. J. Park, M. K. Jung, D. H. Yooh., *Sensor and Actuator B* 2007, **126**, 324-327
- [73] C. Xueyuan, L. Zundu., *J. Phys.:Condens. Mater.* 1997, **9**, 7981-79997
- [74] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin., *Solid State Comm.* 2004, **132**, 527-531
- [75] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, S. Wang, *Mater. Sci. Engin. B* 2006, **130**, 151-157
- [76] V. Natarajan, A. R. Dhobale, C. -H. Lu., *J. Lumin.* 2009, **129**, 290-293
- [77] S. Polosan, M. Bettinelli, T. Tsuboi., *Phys. Stat. Sol. C* 2007, **4**, 3, 1352-1335
- [78] L. Tian, S. il. Mho., *J. Lumin.* 2007, **122-123**, 99-103
- [79] L. Zhu, J. Li, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao., *Nanotechnology* 2007, **18**, 055604
- [80] L. H. Brixner, E. Abramson., *J. Electrochem. Soc.* 1965, **112**, 1, 70-74
- [81] V. Buisette, A. Huignard, T. Gacoin, J. -P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana., *Surf. Sci.* 2003, **532-535**, 444-449
- [82] M. A. Aia., *J. Electrochem. Soc.* 1967, **114**, 4, 367-370
- [83] H. Y. Xu, H. Wang, Y. -Q. Meng, H. Yan., *Solid State Commun.* 2004, **130**, 465-468
- [84] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang H. J. Zhang, Y. C. Han., *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2224-2231
- [85] F. M. Nirwan, T. K. Gundu Rao, P. K. Gupta, R. B. Pode., *Phys. Stat. Sol. A* 2003, **198**, 2, 447-456
- [86] F. C. Palilla, A. K. Levine, M. Rinkevics., *J. Electrochem. Soc.* 1965, **112**, 8, 776-779
- [87] A. Newport, J. Silver, A. Vecht., *J. Electr. Soc.* 2000, **147**, 10, 3944-3947
- [88] F. M. Nirwan, T. K. Gundu Rao, P. K. Gupta, R. B. Pode., *Phys. Stat. Sol. A* 2003, **198**, 2, 447-456
- [89] R. C. Ropp., *J. Electrochem. Soc.* 1968, **115**, 9, 940-945
- [90] L. Kovács, S. Erdei, R. Capelletti., *Solid State Commun.* 1999, **111**, 95-99
- [91] R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, T. Lukasiewicz, W. Ryba-Romanowki., *J. Molecular Struct.* 2004, **704**, 323-327
- [92] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y. Lu., *Solid State Commun.* 2002, **124**, 35-38
- [93] G. Panayiotakis, D. Cavouras, I. Kandarakis, C. Nomicos., *Appl. Phys. A* 1996, **62**, 483-486
- [94] T. Watanabe, W. -S. Cho, W. L. Suchanek, M. Endo, Y. Ikuma, M. Yoshimura., *Solid State Sciences*, 2001, **3**, 183-188
- [95] S. Wu, G. Wang, J. Xie, X. Wu, G. Li., *J. Crystal Growth* 2003, **249**, 176-178; S. Wu, G. Wang, J. Xie., *J. Cryst. Growth* 2004, **266**, 496-499
- [96] R. Moncorgé, M. Velazquez, P. Goldner, O. Guillot-Noël, H. L. Xu, M. Nilsson, S. Kröl, E. Cavalli, M. Bettinelli., *J. Phys.: Condens. Mater.* 2005, **17**, 6751-6762
- [97] W. Fan, Y. Bu, X. Song, S. Sun, X. Zhao., *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 11, 2361-2366
- [98] W. Fan, X. Song, Y. Bu, S. Sun, X. Zhao., *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 23247-23254
- [99] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong, L. Zhu., *J. Cryst. Growth* 2008, **310**, 4689-4696
- [100] J. Liu, Y. Li., *J. Mater. Chem.* 2007, **17**, 1797-1803
- [101] M. Yu, J. Lin, S. B. Wang., *Appl. Phys. A* 2005, **80**, 353-360
- [102] J. Bashir, M. Nasir Khan., *Mater. Lett.* 2006, **60**, 470-473.
- [103] C. Jia, L. Sun, L. You, X. Jiang, F. Luo, Y. Pang, C. Yan., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 3284-3290
- [104] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao., *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, **10**, 6, J71-J74

- [105] C. -J. Jia, L. -D. Sun, F. Luo, X. -C. Jiang, L. -H. Wei, C. -H. Yan., *Appl. Phys. Lett.* 2004, **84**, 26, 5305-5307
- [106] L. Zhang, Z. Hi, Z. Lin, G. Wang., *J. Cryst. Growth* 2004, **260**, 460-463
- [107] J. Liu, Q. Yao, Y. Li., *Appl. Phys. Lett.* 2006, **88**, 173119
- [108] A. H. Krumpel, E. Kolk, P. Dorenbos, P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Berttinielli, *Mater. Sci. Engin. B* 2008, **146**, 114-120
- [109] M. Yu, J. Lin, S. B. Wang., *Appl. Phys. A* 2005, **80**, 353-360
- [110] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Berttinielli., *Chem. Phys. Lett.* 2006, **418**, 185-188
- [111] J. Liu, Y. Li., *Adv. Mater.* 2007, **19**, 1118-1122
- [112] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito., *J. Alloys Compd.* 2007, **427**, 219-222
- [113] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **205**, 295-304
- [114] C. T. Au, W. D. Zhang, H. L. Wan., *Catal. Lett.* 1996, **37**, 241-246
- [115] Z. M. Fang, Q. H. Hong, Z. H. Zhou, S. J. Dai, W. Z. Weng, H. L. Wan., *Catal. Lett.* 1999, **61**, 39-44
- [116] K.-T. Li, Z.-H. Chi., *Appl. Catal. A: General* 2001, **206**, 197-203
- [117] T. Hanh, editor. *Internacional Tables for crystallography, Vol A: Space Group Symmetry* (IUCr, Klawer Academia Pub., Londres 1992)
- [118] S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, A. Asthagiri., *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007, **37**, 239-270.
- [119a] A. M. Glazer., *Acta Cryst.* 1972, **B28**, 3384; [b] A. M. Glazer., *Acta Cryst.* 1975, **A31**, 756
- [120] L. Liang, L. Wencong, C. Nianyi., *J. Phys. Chem. Solids* 2004, **65**, 855-860
- [121] H. C. Nguyen, J. B. Goodenough., *Phys. Rev. B* 1995, **52**, 1, 52
- [122] M. De Raychaudhury, E. Pavarini, O. K. Andersen., *Phys. Rev. Lett.* 2007, **99**, 126402.
- [123] M. -H. Whangbo, H. -J. Koo., *Solid State Sci.* 2002, **4**, 335-346
- [124] R. D. Shannon., *Acta Cryst.* 1976, **A32**, 751;  
Imperial College, Materials Department [www.imperial.ac.uk/materials](http://www.imperial.ac.uk/materials) Shannon Radii [url: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>] sitio visitado 11 de octubre del 2008
- [125] Z. Fang, N. Nagaosa., *Phys. Rev. B* 2003, **67**, 035101
- [126] P. Horsch, A. M. Olés, L. F. Feiner, G. Khaliullin., *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**, 167205
- [127] T. Jo., *J. Phys. Soc. Jpn.* 2003, **72**, 1, 155-159
- [128] J. Kikuchi, H. Yasuoka, Y. Kokubo, Y. Ueda., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994, **63**, 10, 3577-3580
- [129a] S. Miyasaka, Y. Okimoto, Y. Tokura., *J. Phys. Soc. Jpn* 2002, **71**, 9, 2086-2089; [b] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama, Y. Tokura., *Phys. Rev. B* 2003, **68**, 100406
- [130] T. Mizokawa, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B* 1999, **60**, 10 7309-7313
- [131] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz., *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 1234-1240
- [132] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, T. Asada., *Phys. Rev. B* 1996, **53**, 19 12742-12749
- [133] I. V. Solovyev., *Phys. Rev. B* 2006, **74**, 054412
- [134] S. Suhai, K. Hirota., *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 020409
- [135] J. -Q. Yan J. -S. Zhou, J. B. Goodenough., *Phys. Rev. Lett*, 2004, **93**, 235901.
- [136] J. B. Goodenough, J. -S. Zhou., *J. Mater. Chem.* 2007, **17**, 2394-2405
- [137] D. Bizen, K. Nakatsuka, H. Nakao, Y. Murakami, S. Miyasaka, Y. Tokura., *J. Magnet. Magn. Mater.* 2007, **310**, 785-786
- [138a] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menosvsky., *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 174112; [b] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menosvsky., *Phys. Rev. Lett.* 2001, **87**, 24, 245501-1
- [139] M. Noguchi, A. Nakazawa, S. Oka, T. Arima, Y. Wakabayashi, H. Nakao, Y. Murakami., *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 14, R9271
- [140] A. M. Olés, P. Horsch, G. Khaliullin., *Phys. Rev. B* 2007, **75**, 184434
- [141] A. Masuno, T. Terashima, M. Takano., *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 275-278
- [142] Y. Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, J. Stremper, U. Rütt, F. Iga, T. Takabatake, C. W. Kimball., *Phys. Rev. B* 2003, **67**, 014107
- [143] C. Marquina, M. Sokora, M. R. Ibarra, A. A. Nugroho, T. T. M. Palstra., *J. Magnet. Magnetic Mater.*, 2005, **290-291**, 428-430
- [144] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, B. Ouladdiaf, M. C. Rheinstädter, M. Ohl, L. P. Regnault, M. Miyasaka, Y. Tokura, B. Keimer., *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 094440

- [145] S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura., *J. Lumin.*, 2004, **108**, 185-188
- [146] S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura., *Phys. Rev. B* 2003, **68**, 035106
- [147] L. T. Tung, M. R. Lees, G. Balakrishnan, D. McK. Paul., *Phys. Rev. B* 2007, **75**, 104404
- [148] J. Sirker, G. Khaliullin., *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 100408
- [149] L. D. Tung, A. Ivanov, J. Schefer, M. R. Lees, G. Balakrishnan, D. McK. Paul., *Phys. Rev. B* 2008, **78**, 054416
- [150] L. Néel *Ann. Phys.* 1948, **3**, 137
- [151] Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, E. Pellegrin, A. A. Nugroho, A. A. Menosvky, G. A. Sawatzky., *Nature*, 1998, **396**, 441-444
- [152] L. F. Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, D. A. Muller., *Phys. Rev Lett.* 2006, **97**, 256803
- [153] F. Inaba, T. Arima, T. Ishikawa, T. Katsufuji, Y. Tokura., *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 4 R2221
- [154] K. Maiti, D. D. Sarma., *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 4 2525
- [155] Y. Tokura., *Physica B* 1997, **237-238**, 1-5.
- [156] I. C. Lekshmi, A. Gayen, M. S. Hegde., *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, **66**, 1647-1654
- [157] H. Wadati, Y. Hotta, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa., *Phys. Rev. B* 2008, **77**, 045122
- [158] M. Onoda, H. Nasagawa., *Solid State Commun.* 1996, **99**, 7, 487-491
- [159] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura., *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**, 4, 1039-1263
- [160] A. A. Belik, R. V. Shpanchenko, E. Takayama-Muromachi., *J. Mag. Magnet. Mater.* 2007, **310** e240-e242
- [161] T. Mizokawa, A. Fujimori., *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 8, 5368-5380
- [162] N. Kamakura, M. Taguchi, K. Yamamoto, K. Horiba, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Awaji, A. Takeuchi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, Y. Ueda, K. Kobayashi, S. Shin., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2005, **144-147**, 841-843
- [163] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H. -J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng., *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 196404
- [164] M. Abbate, F. M. F de Groot, J. C. Fuggle, Y. J. Ma, C. T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, K. Kosuge., *Phys. Rev. B* 1991, **43**, 9, 7263
- [165] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, G. T. Woods, T. A. Callcott, N. D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi, V. R. Galakhov, D. L. Ederer., *J. Solid State Chem.* 2003, **170**, 188-191
- [166] L. Paolasini, C. Vettier, F. De Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, A. Stunault, W. Neubeck, M. Altarelli, M. Fabrizio, P. A. Metcalf, J. M. Honig., *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 23 4719
- [167] S. Passerine, D. B. Le, W. H. Smyrl, M. Berrettoni, R. Tossici, R. Marassi, M. Giorgetti., *Solid State Ionics*, 1997, **104**, 195-204
- [168] T. Schmitt, L. -C. Duda, M. Matsubara, A. Augustsson, F. Trif, J. -H. Guo, L. Gridneva, T. Uozumi, A. Kotani, J. Nordgren., *J. Alloys Compd.* 2004, **362**, 143-150
- [169] T. Schmitt, L. -C. Duda, M. Matsubara, M. Mattesini, M. Klemm, A. Augustsson, J. -H. Guo, T. Uozumi, S. Horn, R. Ahuja, A. Kotani, J. Nordgren., *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 125103
- [170] T. Schmitt, L. -C. Duda, A. Augustsson, J. -H. Guo, J. Nordgren, J. E. Downes, C. McGulness, K. E. Smith, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Klemm, S. Horn., *Surf. Rev. Lett.* 2002, **9**, 2, 1369-1374
- [171] S. Shin, M. Fujisawa, H. Ishii, Y. Harada, M. Watanabe, M. M. Grush, T. A. Callcott, R. C. C. Perera, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, R. Winarski, S. Stadler, D. L. Ederer., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 197-205.
- [172] M. Takahashi, J. -I. Igarashi., *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 205114
- [173] G. P. Zhang, T. A. Callcott, G. T. Woods, L. Lin, B. Sales, D. Mandrus, J. He., *Phys. Rev Lett.* 2002, **88**, 7, 077401-1
- [174] S. M. Butorin, T. Kaurila, L. I. Johansson., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999, **101-103**, 739-743

- [175] H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujiwara, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11, 7422-7432
- [176] V. Ilakovac, M. Kralj, P. Pervan, M. C. Richter, A. Goldoni, R. Larciprete, I. Petaccia, K. Hricovini., *Phys. Rev. B* 2005, **71**, 085413
- [177] P. F. Schofield, C. M. B. Henderson, G. Cressey, G. van der Laan., *J. Synchrotron Rad.* 1995, **2**, 93-98
- [178] K. E. Smith. *Solid State Sciences*. 2002, **4**, 359-378.
- [179] C. F. Hague, J. –M. Mariot, R. Delaunay, J. –J. Gallet, L. Journel, J. –P. Rueff., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2004, **136**, 179-183
- [180] A. Kotani, H. Ogasawara., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1997, **86**, 65-72
- [181] P. A. Bruhwiler, O. Karis, N. Martensson., *Rev. Mod. Phys.* 2002, **74**, 703-740
- [182] X-Ray Data Booklet Center for X-ray Optics and Advanced Light Source. Second edition. January 2001, url:xdb.lbl.gov [consultada 11 de octubre 2008].
- [183] A. Kotani, S. Shin., *Rev. Mod. Phys.* 2001, **73**, 203-246.
- [184] A. Kotani., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 171-179
- [185] K. Kuepper, R. Klingeler, P. Reutler, B. Buchner, M. Neumann., *Phys. Rev B* 2006, **74**, 115103.
- [186] M. M. Grush, Y. Muramatsu, J. H. Underwood, E. M. Gullikson, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, T. A. Callcott., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 225-229.
- [187] E. L. Shirley, J. A. Soininen, G. P. Zhang, J. A. Carlisle T. A. Callcott, D. L. Ederer L. J. Terminello, R. C. C. Perera., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2001, **114-116**, 939-946.
- [188] J. A. Carlisle, S. R. Blankenship, L. J. Terminello, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, F. J. Himpsel., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2000, **110-111**, 323-334.
- [189] J. A. Carlisle, S. R. Blankenship, R. N. Smith, E. L. Shirley, L. J. Terminello, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. L. Ederer., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999, **101-103**, 839-845
- [190] F. Gel'mukhanov, H. Agren., *Phys. Reports* 1999, **312**, 87-330
- [191] J. van den Brink, M. van Veenendaal., *J. Phys. Chem. Solids* 2005, **66**, 2145-2149
- [192] J. Luning, C. F. Hague., *C. R. Physique* 2008, **9**, 537-549
- [193] J. –E. Rubensson., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2000, **110-111**, 135-151
- [194] C. Dallera, M. Grioni., *Structural Chem.* 2003, **14**, 1 57-67
- [195] S. M. Butorin., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2000, **110-111**, 213-233
- [196] L. –C. Duda, T. Schmitt, A. Augustsson, J. Nordgren., *J. Alloys Compd.* 2004, **362**, 116-123
- [197] F. Gel'mukhanov, H. Agreen., *Phys. Rev. B* 1998, **57**, 5 2780-2792
- [198] A. Kotani., *Euro. Phys. J. B.* 2005, **47**, 3-27.
- [199] Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita, S. Shin., *Phys. Review B*, 2000, **61**, 19, 12854.
- [200] A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, F. J. Himpsel., *Phys. Rev. Lett.* 1995, **74**, 7, 1234-1237
- [201] Y. Ma., *J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom.* 1996, **79**, 131-134
- [202] Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J. –E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt, S. D. Kevan., *Phys. Rev. Lett.* 1992, **69**, 17, 2598-2601
- [203] P. D. Johnson, Y. Ma., *Phys. Rev. B* 1994, **49**, 7, 5024-5027
- [204] Y. Ma., *Phys. Rev. B* 1994, **49**, 9, 5799-5805
- [205] H. Hayashi, Y. Udagawa, W. A. Caliebe. C. –C. Kao., *Chem. Phys. Lett.* 2003, **371**, 125-130
- [206] H. Hayashi. T. Azumi, A. Sato, R. Takeda, M. Kawata, Y. Udagawa, N. Kawamura, K. Yamada, K. Ikeuchi., *Rad. Phys. Chem.* 2006, **75**, 1586-1590

# Síntesis de los compuestos

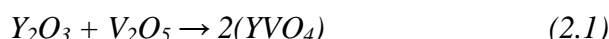
En este capítulo se presenta el desarrollo experimental para preparar los compuestos de vanadio por la reacción por estado sólido denotado por RES, y se propone a la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida denotado por SGPA como un método de síntesis que optimice y mejore las condiciones de preparación de los vanadatos. Se presenta el criterio para llevar a cabo la reducción de los compuestos para pasar de una valencia 5+ a 3+ en el ión de vanadio.

## 2.1 Preparación de las muestras

El primer método de síntesis a pesar de ser fácil de llevar a cabo presenta ciertas desventajas que expondremos en los siguientes párrafos. Por esas razones proponemos un método alternativo e innovador para la producción de polvos de tamaño nanométrico con resultados que superan muchas de las desventajas de la reacción por estado sólido.

### 2.1.1 Composición Básica

Se seleccionó la siguiente composición estequiométrica básica para las siguientes proporciones  $Y/V$  y de  $La/V$ :



La materia prima se analizó por medio de difracción de rayos X (DRX) para asegurar que el material sea libre de impurezas e iniciar la síntesis de los compuestos. La Tabla 2.1 muestra el grado de pureza y la temperatura de fusión de la materia prima empleada en la preparación de los vanadatos.

Tabla 2.1

Reactivo	$Y_2O_3$	$La_2O_3$	$V_2O_5$
Pureza [%]	99.99	99.99	99.9
T <sub>f</sub> [°C]	2410	2315	690

Reactivos usados en la síntesis de los vanadatos, porcentaje de la pureza y temperatura de fusión T<sub>f</sub> tomado del sitio url: [www.espi-metals.com/msdss.htm](http://www.espi-metals.com/msdss.htm) [1].

## 2.2 Métodos de Síntesis

### 2.2.1 Síntesis por reacción de estado sólido, RES

El método más recurrido para preparar sólidos policristalinos (polvos) es la reacción directa en estado sólido o la ruta cerámica de una mezcla homogénea de materia prima. El proceso de reacción en estado sólido se puede dividir en dos etapas: la nucleación del producto de reacción y su posterior crecimiento [2, 3].

La reacción química y el proceso de nucleación no reaccionan a temperatura ambiente. En etapa se presentan estructuras cristalinas diferentes. Por lo que el costo energético para

llevar a cabo la reorganización estructural de la red cristalina de los reactivos es muy elevado y de ahí la necesidad de emplear altas temperaturas de reacción por arriba de los 1000 °C [4, 5].

La Fig. 2.1 muestra un esquema de las etapas a seguir por RES destacando: el pesado de la materia prima; la mezcla de los óxidos, la molienda que puede ser en seco o húmedo. Este paso involucra varias repeticiones de molienda y de varios ciclos de calentamiento para homogeneizar el tamaño de partícula.

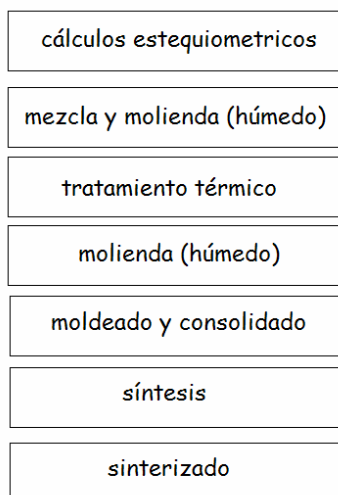


Fig. 2.1. Diagrama esquemático de los pasos más importantes en la síntesis de compuestos por RES.

Otra etapa consiste en un moldeado y consolidado de los polvos a formas geométricas en particular en forma de pastillas, cilindros o toroides dependiendo de las caracterizaciones de sus propiedades.

Posteriormente se fija una temperatura y tiempo de síntesis para que se lleve a cabo la reacción completa y densificación<sup>1</sup> del material. Pueden realizarse tratamientos térmicos posteriores para crecer el grano a esto se le conoce como un sinterizado [6-8].

A pesar de ser una técnica muy accesible por su simplicidad, RES presenta una serie de desventajas como:

- ❖ Producir muestras policristalinas con distribuciones no homogéneas de tamaños de grano (1-10 µm) a pesar de las múltiples etapas de molienda [9].
- ❖ El requerir de temperaturas muy elevadas que repercuten en un gran consumo de energía.
- ❖ Las reacciones por RES suelen requerir prolongados tiempos para llevar a cabo la reacción.

---

<sup>1</sup> La densificación se simplifica bastante cuando alguno de los reactivos tiene una estructura similar a la del producto de la reacción. Una vez formados los núcleos, el crecimiento del producto está limitado por la difusión de los iones desde los reactivos, a través de la frontera de grano.

- ❖ En el sinterizado se puede llevar a un descontrolado crecimiento de grano que induce una heterogeneidad química y de tamaño de grano [10,11].

#### a) Cálculos estequiométricos y pesado

A partir de los cálculos estequiométricos usándose la materia prima que están indicados en la Tabla 2.2, se prepararon 2g de los vanadatos policristalinos ( $YVO_4$ ,  $LaVO_4$ ). La materia prima se pesó en una balanza analítica OHAUS Explorer (mínima escala: 100  $\mu g$ ). El óxido de lantano se dejó secar durante 12h en una mufla a 1000 °C, debido a que absorbe  $CO_2$  de la atmósfera, posteriormente se pesó en la balanza analítica.

Tabla 2.2

Reactivo/Método	$Y_2O_3$ (ALDRICH, 99.99 %) RES	$V_2O_5$ (CERAC 99.9 %) RES	$La_2O_3$ (CERAC 99.9 %) SGPA	$V_2O_5$ (CERAC 99.9 %) SGPA
Peso molecular (g/mol)	225.8182	181.872	325.8182	181.872
Masa (g)	1.1078	0.8922	1.2835	0.8922

Masa de cada reactivo involucrado en las ecuaciones 2.1 y 2.2 calculada en proporciones estequiométricas.

#### b) Mezclado y Molienda

La molienda se realizó mezclando los óxidos en húmedo usando 10 ml de etanol (J. T. Baker 70 %) la adición de este agente de proceso impidió la aglomeración de la mezcla evitando que los polvos se peguen en las paredes de un mortero de ágata. La molienda se realizó durante 15 min.

Concluido el tiempo de molienda se dejó secar el recipiente que contiene a la mezcla y el etanol, para remover algún residuo de etanol vía evaporación.

#### c) Tratamiento térmico

Los polvos resultantes fueron puestos en unos crisoles de alúmina y éstos se introdujeron en una mufla thermolyne 46100 ( $\pm 4$  °C). Este tipo de muflas tienen un controlador de temperatura que permite la programación de varios segmentos en un ciclo térmico y se pueden realizar tratamientos térmicos hasta una temperatura límite de 1000 °C. A los polvos se le dio un tratamiento térmico a 800 °C durante un día en aire.

#### d) Moldeado y Consolidado

Se utilizó un dado de acero inoxidable (420) para compactar a los polvos en forma de pastillas con las siguientes dimensiones diámetro de 13 mm y espesor de  $1.0 - 1.5 \pm 0.05$  mm. Además, se utilizó una prensa uniaxial marca Osyma (límite de carga 15 ton). La cavidad inferior del dado se llenó con los polvos distribuyéndolos de forma homogénea, dando pequeños golpes sobre el dado para que los polvos fluyan más rápidamente. La



cavidad superior del dado comprimió a los polvos a una presión de  $4 \text{ ton/cm}^2$  durante  $15 \text{ min}$  en vacío. Ambas cavidades se separaron con la ayuda de un botador y el material compacto en forma de pastilla se retiró. Posteriormente se limpiaron las cavidades con acetona para evitar la posible acumulación de residuos que contaminen a otros compuestos durante su compactación.

#### d) Densificación

La densificación de las pastillas se realizó en la mufla thermolyne. El tratamiento se inició con un calentamiento gradual a una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  desde temperatura ambiente hasta  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo esta temperatura por 4 días en aire continuando el ciclo con un descenso gradual de temperatura a  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  hasta alcanzar los  $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Para incrementar el tamaño de grano las pastillas son sometidas a un tratamiento térmico de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Para más detalles véase el apartado de sinterizado al final de este capítulo.

### 2.2.2 Síntesis por la ruta de sol-gel

Un método alternativo a la reacción por estado sólido es la ruta por sol-gel, el cual puede mejorar muchas de las desventajas que se han mencionado en RES [12]. La principal ventaja es la homogeneidad del producto debido a que la mezcla de los precursores ocurre a nivel molecular es decir en solución [13]. Además los polvos presentan una gran área superficial y en consecuencia una gran reactividad, que repercute en la disminución de la temperatura de la síntesis y el tiempo de reacción [14].

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; un coloide es una suspensión donde la fase dispersa es tan pequeña ( $1\text{-}1000 \text{ nm}$ ) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por las fuerzas de corto alcance como lo es la atracción de van der Waals. Este tipo de coloide se puede usar para generar un polímero de partículas para hacer un material cerámico [12].

En el proceso de sol-gel, el precursor participa en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación que forman partículas (soles particulados) o polímeros (soles poliméricos) uniformemente distribuidos en el seno del solvente. Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente entre estas unidades incrementan la viscosidad de la solución hasta que se forma un gel. Un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo que encierra una fase líquida continua donde ambas fases son de dimensión coloidal.

Una manera de controlar la estabilidad del sol es cambiando el pH del agua agregada, lo que modifica la cinética de la reacción y por lo tanto la estructura del gel. La transición del sol-gel se caracteriza por un rápido crecimiento en la viscosidad del material durante el tiempo de gelificación

El punto de gelificación es el tiempo (o grado de la reacción) donde el último enlace se forma para completar esta gran molécula. La continuidad de la estructura sólida da la elasticidad al gel (como si fuera una gelatina).

Al secar el gel por evaporación bajo condiciones normales se alcanza una presión capilar que ocasiona una dilatación de la red del gel. El resultado de este gel seco se le conoce como un xerogel. El volumen del gel original que está húmedo puede reducirse en un factor de 5 a 10. Este xerogel suele presentar una densidad aparente que esta en el intervalo de  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  g/cm<sup>3</sup> [12, 14].

El xerogel es muy útil en la densificación de cerámicos, siendo interesante su estudio pues exhiben una alta porosidad y un área superficial que es importante para sustratos catalíticos y/o filtros.

Muchos de estos geles son amorfos (no presentan una fase cristalina), aún después de secarse, pero varios se cristalizan después de calentarse. Si el objetivo del procesamiento es producir un cerámico libre de poros, es necesario calentar el gel para colapsar a los poros por la energía de superficie [12]. En los materiales amorfos, el transporte de los átomos ocurre por el flujo viscoso y este proceso se le conoce como síntesis viscosa; en materiales cristalinos, la síntesis involucra la difusión [17].

### 2.2.3 Síntesis por la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida SGPA.

A pesar de contar con esta alternativa, la única desventaja es que la ruta de sol-gel puede consumir bastante tiempo si se desea producir una gran cantidad de polvos. Además si se desea contar con una gran homogeneidad química en un compuesto que involucre un gran número de cationes podría llegar a ser muy difícil el poder controlar el comportamiento de cada catión en cada etapa de la síntesis [14].

Para mejorar estos aspectos a la ruta de sol-gel se le ha adaptado la gelación de la acrilamida a fin de formar una red tridimensional en una solución que contiene a los cationes. Este método fue desarrollado por A. Sin y P. Odier [14, 15, 18] y fue publicado por primera vez en 1989 por A. Douy y P. Odier [19]. Por otro lado, A. Douy ha presentado un estudio de la influencia de los agentes quelantes sobre la reticulación de la acrilamida [20]. Se ha probado con una buena aceptación en el medio de sol-gel para producir cerámicos que incluyen a superconductores, conductores y óxidos dieléctricos por citar algunos [14, 16]. La aplicación de este método se ha escalado a cantidades industriales [21].

En la producción de estos compuestos por este método, se tienen algunas ventajas como el poder ser un método fácil, barato, reproducible, para obtener polvos muy finos de óxidos [11]. Este método se ha aplicado a la preparación de compuestos de metales de transición (*Ti*, *V*, *Zr*) [12, 22-24].

En SGPA, los precursores que formarán al coloide consisten de un metal o elementos metaloides que están rodeados de varios ligandos orgánicos, esto se le conoce como unidades. La condensación de estas unidades conduce a la formación de una red de óxido, llamado gel polimérico. A partir de las reacciones de hidrólisis y condensación, puede generarse el proceso de polimerización.

Un polímero (muchas unidades) es una molécula de gran tamaño (llamado macromolécula) formada por centenares o miles de unidades llamadas monómeros capaces de formar por lo menos dos enlaces. Si este monómero puede hacer más de dos

enlaces, entonces no se limitará el tamaño de la molécula. Si esta molécula alcanza dimensiones macroscópicas que se puedan extender por toda la solución se podrá obtener el gel. La característica principal del gel es su enlace; en los geles poliméricos el enlace es covalente. En la Fig. 2.2 se ilustran las etapas que se deben seguir para el desarrollo de este método de síntesis.

### a) Obtención del Sol

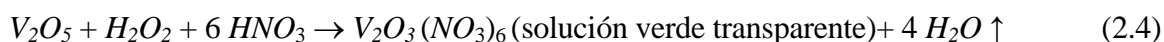
Para preparar al compuesto de  $YVO_4$  por SGPA se consideran las proporciones estequiométricas presentadas en la Tabla 2.2.

El 50 % en peso de óxido de itrio  $Y_2O_3$  se vierte en 150 ml agua destilada y se disuelven con 7-10 ml de ácido nítrico  $HNO_3$  (J. T. Baker 69 – 70 %) tal como se indica en la reacción (2.3). El 50 % en peso de  $V_2O_5$  se vierte en 150 ml de agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) y se disuelve en 3-5 ml de  $HNO_3$  como se indica en la reacción (2.4).

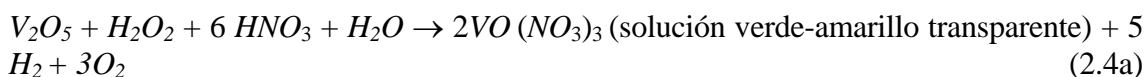
El 50 % en peso de el óxido de lantano  $La_2O_3$  se vierte en 150 ml agua destilada y se disuelven con 5-8 ml de ácido nítrico  $HNO_3$  (J. T. Baker 69 – 70 %) como se indica en la reacción (2.3). El 50 % en peso de  $V_2O_5$  se vierte en 150 ml de agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) y se disuelve en 3-5 ml de  $HNO_3$  como se indica en la reacción (2.4).



Donde  $M = (Y \text{ o } La)$



El estado de oxidación para el ión vanadio en la expresión 2.4 es 3+. Es importante mencionar que añadir agua a la expresión del lado izquierdo en 2.4 conduce a:



La obtención del compuesto  $2VO(NO_3)_3$  ha sido reportado por S. A. Brandán [25] y su estabilización en solución ácida por N. Logan [26]. La Tabla 2.3 indica los valores de pH, temperatura y ácidos en que fueron disueltos los precursores.

Tabla 2.3

Reactivo	Tipo de ácido	pH	Temp.
$Y_2O_3$	$H_2O + HNO_3$	2.00	80 °C
$La_2O_3$	$H_2O + HNO_3$ o $HCl$	1.83	80 °C
$V_2O_5$	$H_2O_2 + HNO_3$	1.45	80 °C

Reactivos disueltos en agua destilada y peróxido de hidrógeno, necesarios para la obtención de los soles.

El valor del pH de la solución puede influir en la precipitación y en el grado de protonación, por ello es importante realizar un estudio previo a través de los diagramas de distribución de especies (Fig. 2.3) [27] para ver en qué intervalo de pH es válido el encapsulamiento de los iones de V, Y y La. Los diagramas se obtuvieron con el programa MEDUSA [28] para una proporción molar 1:1 metal:AEDT.

La importancia de usar peróxido de hidrógeno que presenta una temperatura de ebullición  $T_{eb}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$  es que en situaciones normales su proceso de descomposición es lento.

## Sol-Gel polimerización de la acrilamida

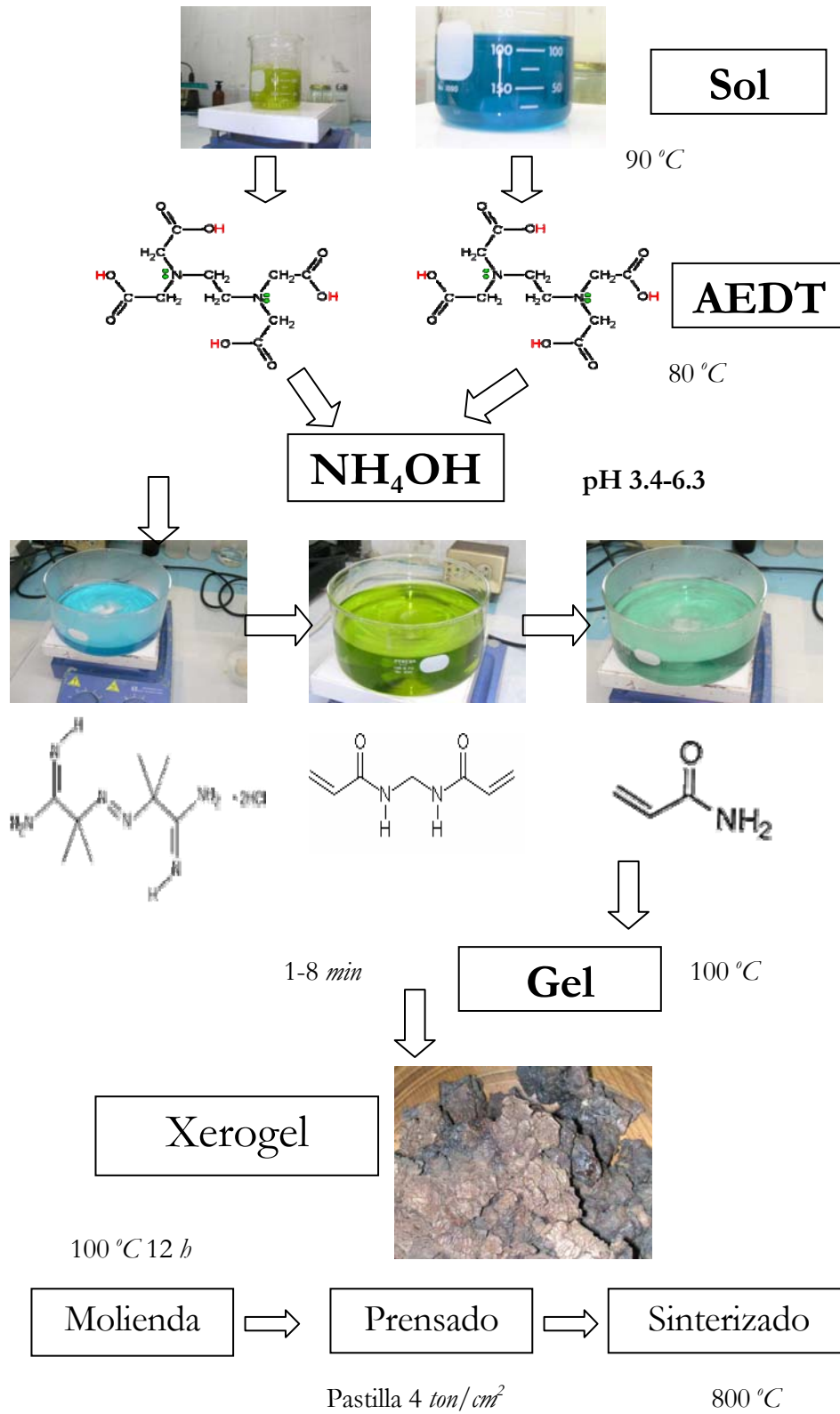


Fig. 2.2. Diagrama esquemático de los pasos más importantes en la síntesis de compuestos por SGPA.

Cuando actúa sobre iones metálicos de transición como es el caso del vanadio es capaz de acelerar su solubilidad. De igual manera que el ácido etilendiaminotetraacético AEDT, el  $H_2O_2$  es un agente quelante que se usa como estabilizador. Además el  $H_2O_2$  es un fuerte oxidante en medio ácido que asegura el máximo estado de oxidación del vanadio (5+).

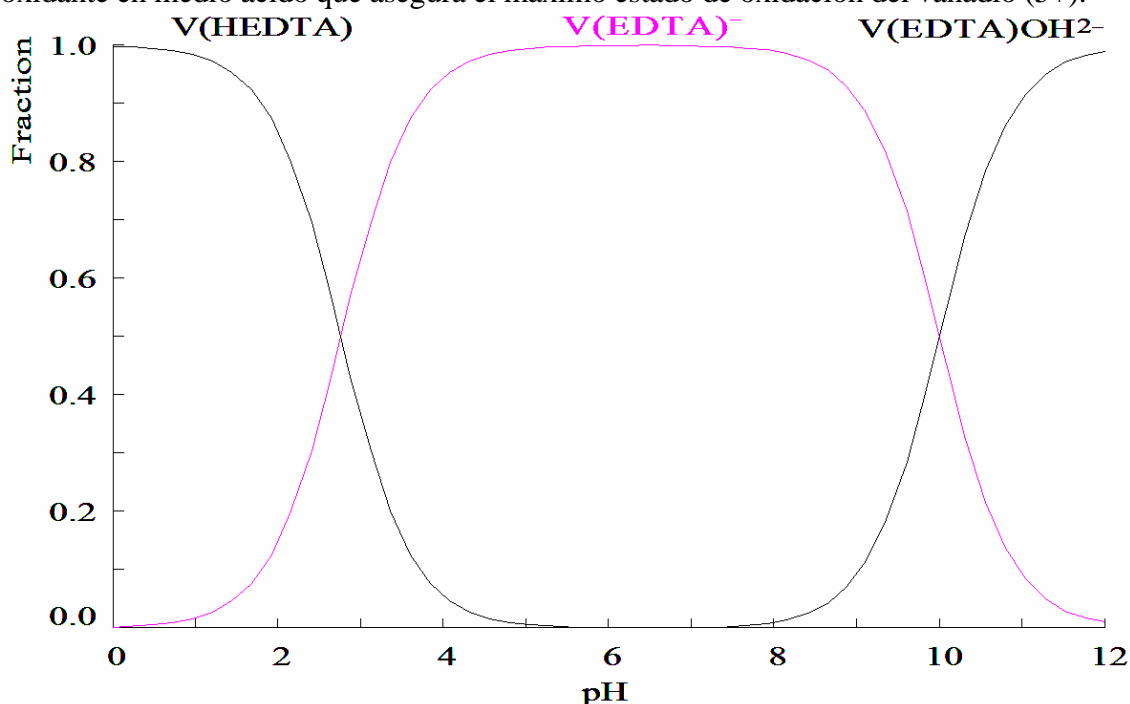


Fig. 2.3. Diagrama de distribución de especies para el ión vanadio en función del pH. La proporción molar metal:AEDT es 1:1. Este diagrama permite determinar que el encapsulamiento del ión vanadio con el agente quelante es válido en el intervalo de 2.8 a 10.

El vertido de los ácidos se llevó a cabo con ayuda de pipetas Pasteur. Para incrementar la velocidad y la homogeneidad de la solución, ésta se logró en agitación magnética a una temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en un agitador Ika CERAMAG modelo Mid, como se indica en los primeros bloques de la Fig. 2.2.

### b) Formación del gel

Al obtenerse una solución transparente para cada precursor, en cada solución se disolvieron 2.40 g del agente quelante ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) ver Fig. 2.4 ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ , Fluka 99 %) en una proporción molar 1:1, el cálculo se obtiene a partir de sustituir los valores en la ecuación 2.5.

$$\frac{1\text{mol}M_2O_3}{PMM_2O_3} \cdot \frac{1\text{mol}M}{1\text{mol}M_2O_3} \cdot \frac{1\text{mol}AEDT}{1\text{mol}M} \cdot \frac{PMAEDT}{1\text{mol}AEDT} \times \text{pureza} \quad (2.5)$$

donde  $M = (Y \text{ o } La)$ , es la masa molar del ión y  $PM AEDT$  es el peso molecular del agente quelante =  $295.25\text{ g/mol}$ .

Se seleccionó esta razón molar, debido a que una mayor proporción precipita al AEDT en la solución y una menor proporción no garantiza que todos los iones de vanadio e itrio queden encapsulados. En la literatura se ha reportado que esta proporción molar es la adecuada para formar quelatos estables a pesar de la carga del catión [29]. La concentración del AEDT influye en el grado de complejación del metal; este resultado

también depende de la concentración del metal en la solución [27] Esta etapa se realizó en agitación magnética constante en un intervalo de temperatura de 80-90 °C.

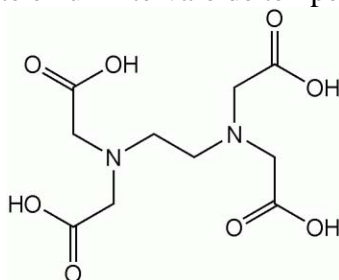
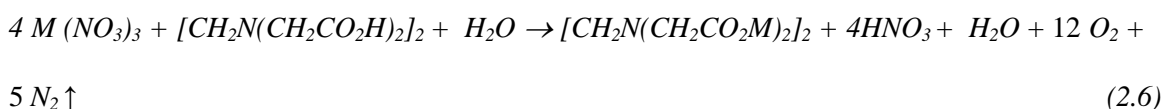
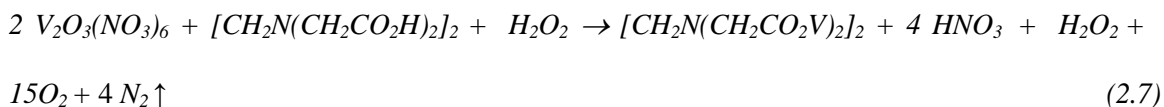


Fig. 2.4. El AEDT puede coordinar a metales de transición de forma reversible. Se puede coordinar por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos. Debido a su estructura, puede complejear completamente un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica.

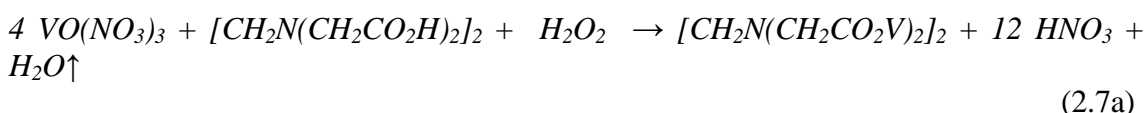
La idea de usar este agente quelante es para encapsular los iones metálicos, en este caso la tierra rara  $La (+3)$  y los elementos de transición  $Y (3+)$  y el  $V (+5)$  y para prevenir que los iones formen complejos cuando comiencen las reacciones *in situ* y para que los iones mantengan su estabilidad durante la descomposición del AEDT en la etapa de tratamiento térmico [30]. A continuación se presenta la reacción para iones de itrio y lantano reacción 2.6 y para el vanadio en la reacción 2.7.



Donde  $M = (Y \text{ o } La)$



Para el caso de la ec. (2.4a) al encapsular al vanadio obtenemos:



Ambas soluciones se mezclan en un cristalizador bajo agitación magnética constante y se espera a que la mezcla se equilibre a temperatura ambiente.

Debido a que tenemos dos factores que son importantes (pH y AEDT) para la etapa de termopolimerización. En la Tabla 2.3 se observa que las soluciones están muy ácidas. Entonces se procede a llevar el pH de las soluciones a un valor neutro que esté dentro del intervalo de 3.4 a 6.3 (este intervalo está contenido en el diagrama de la Fig. 2.3) agregando de 10 - 20 ml de  $NH_4OH$  (J. T. Baker 28 - 30 %). Este procedimiento se realiza a temperatura ambiente y con agitación magnética.

El ajustar este valor permite que la etapa de gelificación se lleve a cabo en un tiempo muy corto de 1 a 15 min. [11]. La Tabla 2.4 presenta los valores de pH usados para llevar a cabo la etapa de gelificación.

Tabla 2.4

Compuesto	Tipo de ácido	pH
$YVO_4$	$NH_4OH$	3.8
$LaVO_4$	$NH_4OH$	5.4

En la obtención de estos valores de pH no se tuvo un control muy minucioso. La diferencia en estos resultados repercutirá en la estructura cristalina y en la morfología que se discuten en el siguiente capítulo.

Para iniciar la etapa de polimerización a esta solución de 300 ml se le agrega 10 % en peso de monómeros de acrilamida ( $C_7H_{10}N_2O_2$ , Fluka 99.9 %); 2 % en peso del reticulador N, N'- metilenobisacrilamida ( $C_7H_{10}N_2O_2$ , Fluka 99.5 %) que se encarga de interconectar a los monómeros para formar una red tridimensional y 1 % en peso del acelerador  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - azoisobutiramidina dihidrocloruro, AIBN, ( $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ , Fluka 98 %) con lo que se incrementa la velocidad de la interconexiones.

Este proceso es conocido como termopolimerización, ya que se mantiene en agitación magnética constante a una temperatura de 80 °C durante 8 min. Para el caso del vanadato de itrio, hasta que se forma un gel opaco de color verde; en el caso del vanadato de lantano se deja 4 min. Obteniéndose un gel de color amarillo claro.

### c) Formación del xerogel

El gel es deshidratado ya sea en un horno convencional o en un horno de microondas bajo una atmósfera de Argón (atmósfera que favorece un ambiente reductor). En el caso de las microondas, el tratamiento consiste en fijar periodos de tiempo de 2 a 10 min. hasta que el gel se autocombustione. En el horno se puede identificar este evento en un valor de temperatura de 150 °C. Es difícil controlar la temperatura dentro del horno así que esta temperatura se monitorea por un detector de infrarrojo localizado en el interior del horno. Las condiciones experimentales son: un horno SEV-MIC IV completando  $30 \pm 1$  min. y una potencia de 600 W. Transcurrido este tiempo se puede observar dentro de la cavidad que el gel que se ha transformado a un material seco y poroso de color homogéneamente café llamado xerogel.

El xerogel es molido en un mortero de ágata RM 100 (modelo Retsch) hasta obtener un polvo finamente molido. El polvo se calienta a 250 °C. Se vuelve a moler. Luego se va incrementando la temperatura en pasos de 100 °C hasta 800 °C. Entre cada temperatura hay un proceso de molienda y determinación de los patrones difracción por el método de polvos que será discutido en el siguiente capítulo. En esta etapa una importante parte orgánica y del material amorfo se elimina y se transforma a una fase nanocristalina. La velocidad de calentamiento entre cada paso es de 5 °C/min.

La asistencia de las microondas tiene la ventaja de optimizar el tiempo de obtención de los compuestos ( $30 \pm 1$  min.) en comparación con el horno convencional ( $12 \pm 1$  h). Además de favorecer la formación de las fases a mucho menores temperaturas. Desafortunadamente la naturaleza exacta de la interacción de la microondas con los reactantes durante la síntesis de los compuestos es todavía incierto y especulativo [31].

#### d) Moldeado y Consolidado

El polvo se compacta en forma de pastilla con un diámetro de 13 *mm* y espesor de 1.0 – 1.5 ± 0.05 *mm* bajo una presión de 4 *ton/cm<sup>2</sup>* en una prensa Osyma durante 45 *min.* en vacío. En esta etapa se observa que se requiere de mayor cantidad de polvo para obtener una pastilla de ese grosor y de mayor tiempo, en comparación con los polvos obtenidos por RES.

#### f) Síntesis

Las pastillas son sometidas a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento de 10 *°C/min.* hasta alcanzar los 800 *°C* durante 12 *h* y una velocidad de enfriamiento de 10 *°C/min.* hasta los 30 *°C*

### 2.3 Sinterización

El resultado de estos métodos de síntesis se puede contrastar en el tamaño de grano. RES produce muestras policristalinas con tamaño de grano del orden de micrómetros (1-10 *μm*), mientras que SGPA presenta distribuciones homogéneas en forma y tamaño del tamaño de grano que están en la escala de nanómetros (30-50 *nm*) [32].

La última etapa del proceso de síntesis es el de sinterización, es decir, cuando se le aplican tratamientos térmicos posteriores al de síntesis, fijando una temperatura y un tiempo en particular.

Los polvos compactados que presenten una mayor área superficial tenderán a ser favorecidos térmicamente a fin de presentar una mayor movilidad y habilidad para ayudar a un rápido crecimiento de cristales respecto a las muestras con una menor área superficial como es el caso de las muestras preparadas por estado sólido [33]. La migración de las fronteras de grano es el principal mecanismo en los tratamientos térmicos y en el crecimiento de grano [34].

Sólo la muestra de *YVO<sub>4</sub>* recibió 3 tratamientos térmicos de aproximadamente un mes a 850 *°C* con una rampa de la calentamiento y de enfriamiento de 10 *°C/min.* mantenidas en aire. Estos tratamientos permitieron el crecimiento del grano y ver la influencia del sinterizado en la homogeneidad del tamaño de grano obtenido al final de cada sinterizado. La justificación de la temperatura y tiempo de sinterizado se aborda en el siguiente capítulo.

### 2.4 Reducción de la fase cristalina *MVO<sub>4</sub>* → *MVO<sub>3</sub>*

Para obtener el compuesto de *MVO<sub>3</sub>*, donde *M* es *La* o *Y*. Los polvos del compuesto de *MVO<sub>4</sub>* preparados por SGPA y RES fueron compactados en forma de pastilla. Estos polvos se redujeron de la fase cristalina de *MVO<sub>4</sub>* a la fase cristalina de *MVO<sub>3</sub>* con ayuda de una pastilla de *Zr* metálico (ALDRICH 99 %).

El *Zr* metálico tiene la función de ser un “absorbedor” de oxígenos en vacío. Consecuentemente el estado de oxidación del vanadio cambia de *V(5+)* a *V(3+)*.



El criterio de selección de este “absorbedor” consiste primero en establecer las energías de Gibbs  $\Delta G^\circ$  de los compuestos que va a ser reducidos  $YVO_4$  [35]  $LaVO_4$  [36-38]. Luego la energía del candidato a ser absorbedor bajo el criterio de los diagramas de Ellingham [39, 40] véase Fig. 2.5. La reacción propuesta es:



Las pastillas de  $Zr$  metálico y de la muestra se introdujeron en un tubo de cuarzo. El tubo se selló en vacío. La temperatura se mantuvo a  $850^\circ C$  durante 27 días.

Transcurrido este tiempo al tubo de cuarzo se le aplicó un enfriado muy rápido en hielo. Una vez que se rompió el tubo de cuarzo y se liberó la pastilla del  $Zr$  metálico, se observó la oxidación de la superficie del  $Zr$  metálico.

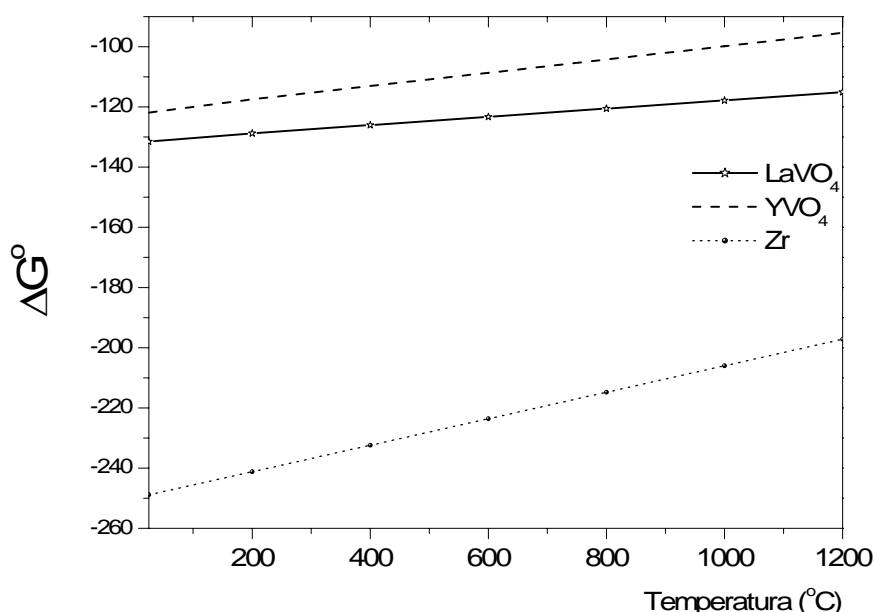


Fig. 2.5. Diagrama de Ellingham para los compuestos de  $YVO_4$ ,  $LaVO_4$  y  $Zr$  metálico. Este diagrama es una representación de la energía libre frente a la temperatura. Se observa que el  $Zr$  se sitúa por debajo de los óxidos, la diferencia es negativa y la reacción espontánea; es posible la obtención de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  por reducción de los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  usando  $Zr$  metálico.

En el siguiente capítulo se describe el criterio de selección del tratamiento térmico para la reducción de los compuestos  $MVO_4$  obtenidos por análisis térmicos. Se presentan las fases cristalinas  $MVO_4$  y  $MVO_3$  evaluadas por difracción de rayos-X por el método de polvos. Se estudia la morfología de todos los compuestos por microscopía electrónica de barrido, y de transmisión. Se evalúa la estequiometría  $MVO_4$  y  $MVO_3$  obtenida por dispersión de energía de rayos-X.

## 2.5 Conclusiones

- Se prepararon los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  por la reacción por estado sólido (RES) y por la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida (SGPA).
- La reducción de los compuestos ( $YVO_4 \rightarrow YVO_3$  y  $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ ) se realizó con: los cálculos de entalpías (reportadas en la literatura) y el uso de  $Zr$  metálico de

acuerdo a los diagramas de Ellingham. Este metal se oxida en presencia de una atmósfera inerte o en vacío por la absorción de oxígenos. Las condiciones térmicas para realizar la reducción de los compuestos fueron: encapsulamiento en tubos de cuarzo sellados al vacío; y una temperatura de 850 °C durante un mes para obtener el compuesto de  $YVO_3$  y 15 días para el compuesto de  $LaVO_3$ . Transcurrido el tratamiento térmico se realizó un enfriado rápido con ayuda de hielo a fin de capturar in situ la fase deseada. Esta diferencia en tiempos parece ser intrínseca de cada compuesto y no hay todavía alguna forma de determinar estos tiempos a fin de predecir el tiempo de reducción para otros compuestos.

## 2.6 Referencias

- [1] Material Safety Data Sheets [EU], en línea Ashland, Oregon, Electronic Space Products International, [url: <http://www.espi-metal.com/msdss.htm>] consulta 11 febrero del 2007
- [2] H. Schmalzried., *Solid State Reactions*. Verlag Chemie: Weinheim, 1981.
- [3] S. Elliot., *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley and Sons. Nueva York. 1998.
- [4] A. R. West., *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley and Sons. Gran Bretaña. 1984.
- [5] R. C. Buchanan., *Ceramic Materials for Electronics*. Marcel Dekker, Nueva York. 1986.
- [6] J. E. Burke., *Kinetics of High-Temperature Process*. Wiley Interscience, Nueva York, 1961.
- [7] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. A. Uhlman., *Introduction to Ceramics*. Wiley Interscience. Segunda edición, Nueva York, 1976.
- [8] G. C. Kuczynski., *Power Metallurgy*. Vol II, Wiley Interscience, Nueva York. 1961.
- [9] Q. Zhang, F. Saito., *J. Alloys Compd.* 2000, **297**, 99-103
- [10] L. M. Levison., *Electronic Ceramics Properties Devices and Applications*. Marcel Dekker, Nueva York. 1988.
- [11] A. J. Moulson, J. M. Herbert., *Electroceramics Materials Properties Applications*. Chapman and Hall, Londres.1990.
- [12] C. J. Brinker, G. W. Scherer., *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press, San Diego, EU, 1990.
- [13] N. -L. Wu, S. -Y. Wang, I. A. Rusakova., *Science*, 1999, **285**, 1375
- [14] A. Sin, P. Odier., *Adv. Mater.* 2000, **12**, 9, 649-652.
- [15] A. Sin, B. El Montaser, P. Odier., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2003, **26**, 541-545.
- [16] Y. Song, C. -W. Nan., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2007, **44**, 139-144.
- [17] M. N. Raahaman., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Nueva York. 1995.
- [18] A. Sin, P. Odier, F. Weiss, M. Nuñez-Regueiro., *Physica C*, 2000, **341-348**, 2459-2460.
- [19] A. Douy, P. Odier., *Mater. Res. Bull.*, 1989, **24**, 1119
- [20] A. Douy., *J. Inorg. Mater*, 2001, **3** (7), 699-707.
- [21] A. Calleja, X. Casas, I. G. Serradilla, M. Segarra, A. Sin, P. Odier, F. Espiell., *Physica C*, 2002, **372-376**, 1115.
- [22] R. G. Dosch., *Mater. Res Soc. Symp. Proc.* 32eds C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich North-Holland, Nueva York, 1984.
- [23] C. Sanchez, M. Nbavi, F. Taulelle., *Mater. Res Soc. Symp. Proc.*, 121 eds C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich *Mater. Res. Soc.*, Pittsburg, Pa. 1988
- [24] K. Tanaka, T. Yoko, M. Atarashiki, K. Kamiya, *J. Mat. Sci.*, 1989, **8**, 83-85.
- [25] S. A. Brandán, A. Ben Altabef, E. L. Varetti., *Spectrochimica Acta*, 1995, **51**, 4, 669-675
- [26] N. Logan., *Pure & Appl. Chem.* 1986, **58**, 8, 1147-1152
- [27] C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, I. Villaescusa., *J. Hazard. Mater.* 2008, **152**, 476-485
- [28] I. Puigdomenech, *Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden HYDRA and MEDUSA software*, obtenido del sitio [url: <http://www.kemi.kth.se/medusa>] consultada el 12 de diciembre del 2008.
- [29] S. Francis, L. Varshney., *Radiation Phys. Chem.* 2005, **74**, 310-316
- [30] S. Wang, Y. Xu, P. Lu, C. Xu, W. Cao., *Mater. Sci. Eng. B* 127 203-206 (2006)

- [31] K. J. Rao, B. Vidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan., *Chem. Mater*, 1999, **11**, 4, 882-895
- [32] J. S. Reed., *Principles of Ceramics Processing*. John Wiley and Sons, Nueva York. 1995.
- [33] F. J. Humphreys, M. Hatherly. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Second edition. Elsevier Ltd., Oxford, UK 2004.
- [34] R. L. Sands, C. R. Shakespeare., *Metallurgy, Practice and Applications*. George New, Ltd. Londres.1966
- [35] M. Dorogova, A. Navrotsky, L. A. Boatner., *J. Solid State Chem.* 2007, **180**, 847-851
- [36] P. N. Trikalitis, T. V. Bakas, A. C. Moukarita, A. T. Sdoukos, T. Angelidis, P. J. Pomonis., *Appl. Catal. A*, 1998, **167**, 295-308
- [37] R. Pankajavalli, O. M. Sreedharan., *Mater. Lett.* 1995, **24**, 247-251
- [38] K. Kitayama, D. Zoshima, T. Katsura., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, **56**, 3, 689-694
- [39] O. Kubachewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [40] Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Ellingham Diagrams [sitio url: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham\\_diagrams](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams)]  
consultada el 11 de noviembre del 2008

# Caracterización de los compuestos.

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados de la caracterización de los vanadatos de itrio y lantano por las técnicas: térmicas (análisis diferencial de barrido ADT, análisis termogravimétrico ATG); de evaluación estructural (difracción de rayos-X por el método de polvos, DRX, microscopía de fuerza atómica, MFA, microscopía electrónica de barrido, MEB, microscopía electrónica de transmisión MET); de composición química (dispersión de energía de rayos-X, DEX); evolución orgánica (espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, EI-TF). Los resultados obtenidos para estos compuestos permiten conocer la estructura cristalina y morfología previa a su caracterización por rayos-X blandos para estudiar su estructura electrónica.

## 3.1 Microscopía de fuerza atómica (MFA).

La microscopia de fuerza atómica permite evaluar la morfología y el tamaño de partícula [1, 2] una vez concluida la etapa de gelificación. Estos resultados se contrastan con los obtenidos por DRX y TEM ver secciones 3.2.2; 3.2.4 y 3.7. Se usó un microscopio de prueba de barrido JSPM-4210 equipado con puntas de n-Si de radio  $< 10 \text{ nm}$ . La fuerza del golpeo se mantuvo constante a  $40 \text{ N/m}$  y la frecuencia fue de  $250 \text{ kHz}$ . Las imágenes se tomaron en un área de barrido que va desde los  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  hasta las  $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ .

La muestra evaluada es una pequeña parte del gel colocado en un portamuestras de vidrio. Se ejerció presión con otro portamuestras. El gel se enfrió con nitrógeno líquido y se dejó secar durante  $12 \text{ h}$ . El gel seco se colocó en el portamuestras del microscopio donde se va a realizar el barrido en modo de contacto. Se usó una punta corta para la adquisición de la imagen.

### 3.1.1 Gel para formar el compuesto de $YVO_4$ y $LaVO_4$

Para determinar el tamaño de las partículas en la retícula del gel se evaluaron los siguientes parámetros;  $R_a$ : el promedio de rugosidad;  $RMS$  la raíz cuadrada de la rugosidad;  $R_z$  el promedio de 10 puntos de la rugosidad [3]. Las figuras 3.1 (a) y (b) son micrografías obtenidas en el gel que servirá para formar el compuesto de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . Las imágenes más representativas son las que están en un área de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . Reportamos el tamaño promedio de las partículas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1

Longitud (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)	Z (nm)
11.8	4.55	3.28	47.03

Parámetros de MFA en el gel para preparar el compuesto de  $YVO_4$  por SGAP.

En el gel de  $YVO_4$  (Fig. 3.1 a) se observa una morfología de las partículas casi esférica con una distribución homogénea. La vía húmeda como ruta de síntesis, el valor de pH [4-7], la concentración molar del agente quelante [8] y la temperatura de gelificación [9] son

factores que influyen en la morfología de la nano-partícula y en el control de la homogeneidad [10].

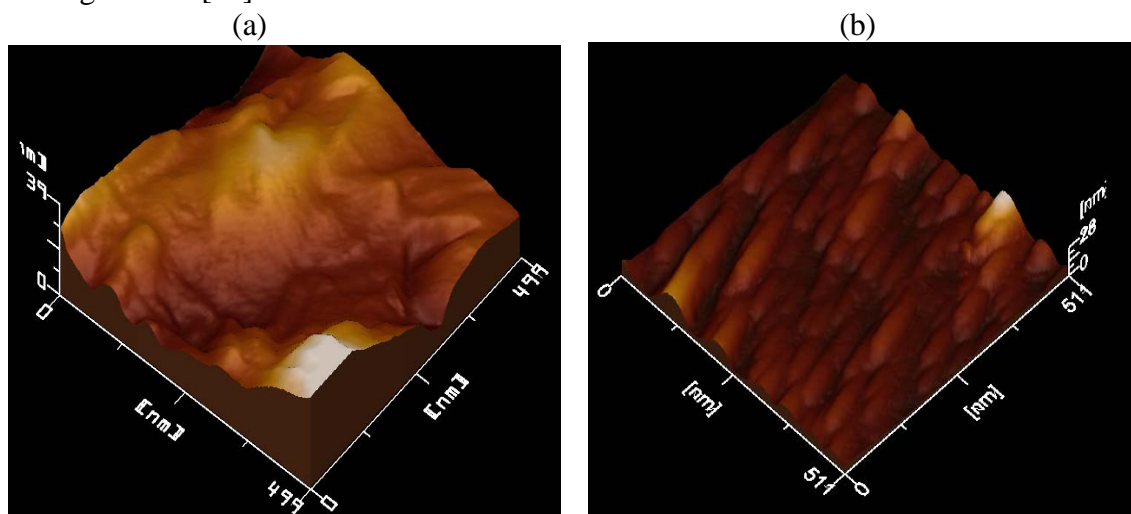


Fig. 3.1. (a) imagen topográfica obtenida en el modo AC de MFA en un área de  $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$  a un barrido de  $666.70\ \mu\text{s}$  en el gel para preparar el compuesto de  $\text{YVO}_4$ . (b) imagen MFA en el gel para obtener el compuesto de  $\text{LaVO}_4$  por SGAP.

La Fig. 3.1 (b) se presenta la morfología para el gel de  $\text{LaVO}_4$  observándose partículas ovaladas en forma del arroz. La distribución del tamaño y forma de las partículas es bastante homogénea en las áreas observadas. El tamaño promedio de las partículas evaluadas se determinó en tres regiones diferentes del gel. Los valores de la longitud y del ancho se reportan en la Tabla 3.2. Esta morfología se conserva hasta la etapa final tal como se discute en las secciones de 3.5 (SEM) y 3.7 (TEM).

Tabla 3.2

Longitud (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)	Z (nm)
58.8	7.96	4.76	49.28
Ancho (nm)			
11.7	2.15	1.58	34.19

Parámetros de MFA en el gel para preparar el compuesto de  $\text{LaVO}_4$  por SGAP.

La forma y tamaño de las partículas en el gel que dará estructura a  $\text{LaVO}_4$  es más grande que en el gel de  $\text{YVO}_4$ . A partir de este análisis y lo previsto en la literatura podemos añadir que la proporción molar del agente quelante AEDT también influye en la morfología de la partícula [11-13]. Estos resultados muestran que la ruta de SGPA es viable para el control de la morfología de la partícula [14].

### 3.2 Caracterización térmica.

Para determinar la temperatura a la que se lleva a cabo la formación de los compuestos, cambios estructurales y estabilidad térmica. Así como, para determinar el intervalo de temperatura donde se desnaturaliza la parte orgánica y se volatiliza parte de los agentes involucrados (AEDT y ácidos). Se emplearon las siguientes técnicas térmicas: análisis termogravimétrico (TG) y análisis diferencial de barrido (ADT), [15-22].

### 3.2.1 Análisis termogravimétrico (TG).

El TG sirve para medir el cambio de masa (pérdida o ganancia) de un compuesto en función de la temperatura o del tiempo [15-22]. La muestra en polvo se coloca en un crisol de platino. El contenedor, en la zona caliente del horno, está suspendido de una balanza de alta precisión. Un termopar se coloca en proximidad de la muestra pero no en contacto, así que no interfiere con la flotación libre de la balanza. Las balanzas están electrónicamente compensadas así que el recipiente de la muestra no se mueve cuando gana o pierde peso véase Fig. 3.2 (a).

### 3.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD).

En el ATD se determinan cambios de estado físico en una muestra. Cuando reacciona químicamente el calor se absorbe o se libera y corresponde a cambios endotérmicos y exotérmicos que ocurren en la evolución térmica de la muestra [15-22]. Esta técnica permite identificar transiciones de fase sólido-sólido y reacciones en el estado sólido.

Los aditamentos miden la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia ya que están expuestos al mismo calentamiento y que están colocados simétricamente con respecto al horno véase Fig. 3.2 (b). El material de referencia es cualquier sustancia, con la misma masa térmica que la muestra, que no sufre transformación en el intervalo de temperatura de interés. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se mide por un termopar “diferencial” cuya unión está en contacto con el interior del crisol de referencia. La temperatura de la muestra se mide vía el voltaje (V) que atraviesa la terminal apropiada (VT) y similarmente para la temperatura de referencia (VTr); generalmente se registran uno a otro.

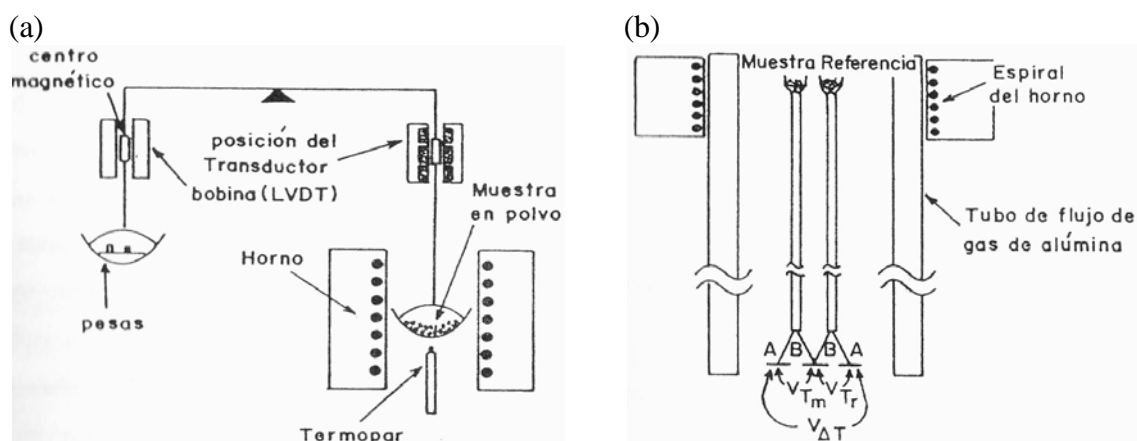


Fig. 3.2. (a) diagrama esquemático de un dispositivo de un TG, donde la muestra que se coloca en un crisol de platino, se analiza la pérdida de peso como función de la temperatura. (b) diagrama esquemático de un dispositivo de un ATD.

El TG se realizó en un equipo 2950 TA instruments y ATD se realizó en un equipo ATD 2910 TA instruments, 1600 cell. Los policristales preparados por la RES; el material amorfo de xerogel y los nanocristales obtenidos por la ruta SGPA se introdujeron en un crisol de platino. La velocidad de calentamiento y el intervalo de temperatura para el TG son: en  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La atmósfera y la velocidad del flujo son:  $\text{N}_2$  (se seleccionó esta atmósfera para favorecer el proceso de reducción de los compuestos) a  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Los diluyentes que se utilizaron en la preparación del gel y xerogel no son peligrosos y no presentan ningún riesgo de liberación de gases que dañe al equipo. En el caso de ATD las muestras se evaluaron 25 °C a 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de  $N_2$  con una velocidad de flujo de 10  $cm^3/min$ .

### 3.2.3 Análisis térmicos TG y ATD para el compuesto de $YVO_3$ .

Se evaluó 13.300 mg de muestra preparada por SGPA, y 7,900 mg de muestra preparada por RES. Los polvos que reciben un tratamiento térmico para obtener la fase de  $YVO_4$  preparados por ambos métodos de síntesis se evaluaron en las mismas condiciones experimentales descritas arriba.

En la Fig. 3.3 (a) se comparan los resultados por TG para la muestra de xerogel obtenida por SGPA (línea continua) y la muestra policristalina preparada por RES (línea punteada). El gráfico se divide en tres regiones. La primera región está comprendida de 25 °C a 200 °C. En este intervalo la muestra-SGPA presenta una pérdida de masa debida a la evaporación de agua,  $H_2O_2$  y carbonatos, así como, la volatilización de  $NH_4NO_3$  y el inicio de la desnaturalización de la parte orgánica. La muestra-RES debe su pérdida de masa únicamente a la evaporación del agua.

La segunda región está entre 200 y 600 °C. La muestra-SGPA presenta una pérdida de masa por el total rompimiento del agente quelante el AEDT en 391 °C [23]. Continúa la desnaturalización de la parte orgánica y el inicio de la evaporación de los nitratos. La muestra-RES continúa perdiendo masa más lentamente respecto a la muestra por sol-gel.

La tercera región entre 600 y 1000 °C. La muestra-SGAP manifiesta una estabilización térmica en una temperatura de 800 °C, sugiriendo la formación de una fase nanocristalina del compuesto de  $YVO_4$  a partir del material amorfo. La muestra-RES continúa el proceso de formación de la fase cristalina y estabilización térmica a temperaturas mayores de 1000 °C.

Los resultados de TG se contrastaron con los resultados de ATD mostrados en la Fig. 3.3 (b) para comparar la evolución térmica del material preparado por ambos métodos de síntesis. El ATD se dividió en tres regiones, la muestra-SGPA (línea continua), presenta en la primera región de 25 a 200 °C dos picos endotérmicos debidos a la evaporación del agua a 98 °C y el  $H_2O_2$  160 °C.

La muestra-RES (línea punteada) presenta un pico endotérmico centrado en ~100 °C por la evaporación del agua; seguido de un pico exotérmico ~120 °C debido al inicio de la reacción de los precursores. Es posible que las ligeras variaciones en este intervalo sean debidas a la volatilización de un remanente de etanol.

En la segunda región de 200 °C a 590 °C, la muestra-SGPA presenta dos picos. El primer pico exotérmico se debe a la reacción del grupo  $NO_x$  con los residuos de la parte orgánica que esta de acuerdo con A. I. Fernández *et al.* [24]. El pico endotérmico ~300 °C se debe a una gran pérdida de la parte orgánica. Los siguientes picos exotérmicos centrados en 514 °C y 565 °C, se atribuyen a la total descomposición del AEDT; la desnaturalización de la parte orgánica y el inicio de la evaporación de los nitratos.

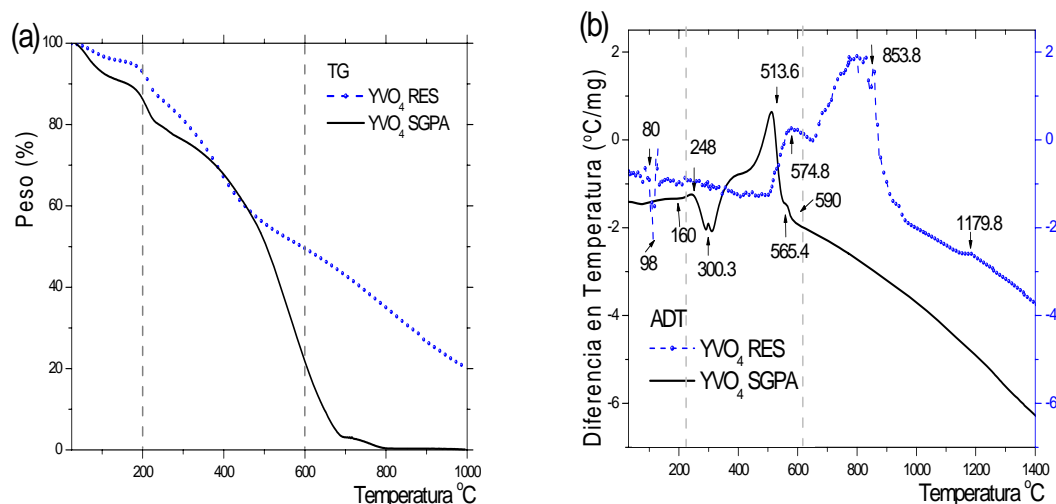


Fig. 3.3. (a) grafica de TG para la muestra de xerogel (SGPA) y la muestra policristalina (RES) corrida hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de N<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min. (b) grafica de ATD para la muestra de xerogel por SGPA y para la muestra policristalina RES dividida en tres regiones para su análisis.

En la muestra-RES hay variaciones en el gráfico que no definen una reacción hasta ~574.8 °C con un pico exotérmico que se extiende hasta ~853.8 °C debido al inicio de la formación del compuesto de YVO<sub>4</sub>

La tercera región de 590 °C a 1400 °C. En 600 °C, la muestra-SGAP presenta la formación del compuesto de YVO<sub>4</sub> nanocrystalino. Esta interpretación se confirma con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X en polvos (ver la sección 3.2.2). En ~690 °C se observa un pequeño pico endotérmico debido a la fusión del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [25].

En la muestra-RES hay variaciones exotérmicas centradas en el intervalo de 830 °C a 860 °C debidas al inicio de la formación de la fase YVO<sub>4</sub> que concluye en 1180 °C. Esta comparación de resultados sugiere que en la muestra-SGPA, la formación de la fase nanocrystalizada está centrada en un valor de 590 °C. Favorecida por su gran área superficial que requiere de una menor temperatura para que se acelere el proceso de difusión de los cationes involucrados y se forme el compuesto de YVO<sub>4</sub>. La muestra-RES presenta una menor área superficial. Por lo que la formación de la fase cristalina requiere de un mayor tratamiento térmico.

En la Fig. 3.4 se muestra un ATD que compara la formación del compuesto de YVO<sub>3</sub> a partir del compuesto de YVO<sub>4</sub> preparado por SGPA y RES. Los resultados indican, para la muestra preparada por SGPA, la formación de YVO<sub>3</sub> se inicia en 430 °C con la completa transformación de la fase cristalina a una temperatura de 804.5 °C; mientras que la muestra preparada por RES inicia en 434 °C y culmina en 1312.5 °C. En la Tabla 3.3 se presentan los valores de temperatura determinados por ATD para la formación del compuesto de YVO<sub>3</sub>. Estos resultados permitirán fijar las condiciones de los tratamientos térmicos.



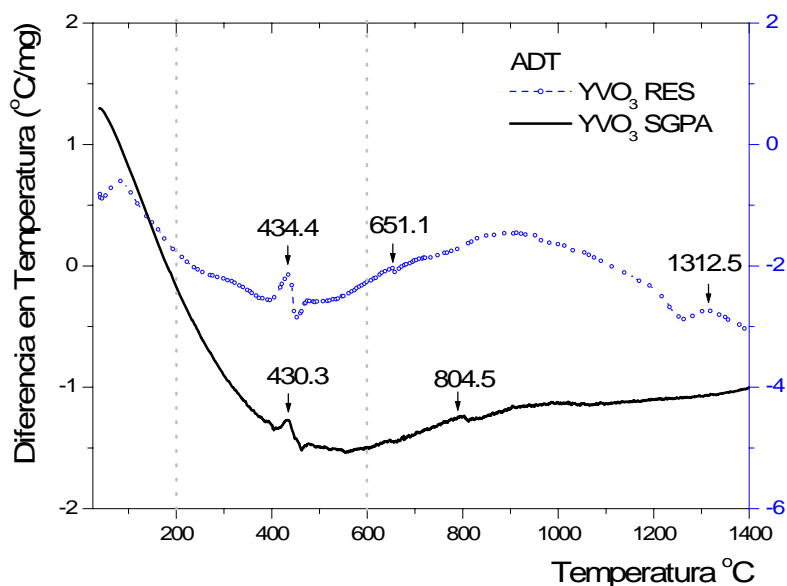


Fig. 3.4. Grafica de ATD que muestra la evolución de los compuestos policristalinos de  $YVO_4$  al compuesto de  $YVO_3$  preparados por SGPA y la RES.

Tabla 3.3

$YVO_4$	
SGPA 590 °C	RES 1180 °C
$YVO_3$	
SGPA 804.5 °C	RES 1312 °C

Resumen de los valores determinados por ATD para la formación de los compuestos de  $YVO_4$  e  $YVO_3$  obtenidos por los métodos de síntesis SGPA y RES.

### 3.2.4 Análisis térmicos TG y ATD para el compuesto de $LaVO_3$ .

Se muestran resultados en la etapa de gel y xerogel por TG y ATD para identificar a qué temperatura se da la formación del compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA. Se analizó en un crisol de platino 40.6140 mg de gel. Las condiciones experimentales son semejantes a las descritas para el compuesto de  $YVO_4$ . La Fig. 3.5 (a) muestra la evolución del gel y los gráficos se dividen en tres regiones de: 25-200 °C; 200-600 °C y de 600-1000 °C.

En la primera región del TG se observa una caída debido a la pérdida de agua y  $H_2O_2$  hasta 150 °C. En la segunda región esta caída continúa hasta los 400 °C debido al rompimiento de los compuestos de AEDT [23], la volatilización de  $NH_4NO_3$  y a la desnaturalización de la parte orgánica. A partir de los 400 °C se observa el aplanamiento de la curva esto se debe a la pérdida total de la parte orgánica y la liberación de los gases de  $N_xO_y$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Este último resultado influye en la microestructura presentada en la sección de microscopía electrónica de barrido.

En el ATD, la primera región confirma los resultados obtenidos por TG debido a la presencia de dos picos endotérmicos en 96.9 °C y en 113.6 °C atribuidos a la pérdida de agua y  $H_2O_2$  respectivamente. El pico exotérmico en 161 °C es el inicio de la formación del compuesto de  $LaVO_4$ . En la segunda región se observan ligeras variaciones exotérmicas en el intervalo de 400 °C a 600 °C debidas la reacción del grupo  $NO_x$  con los

residuos de la parte orgánica [24] y fusión del  $V_2O_5$  [25]. En  $900\text{ }^\circ\text{C}$  la ascensión de la curva, indica la estabilización térmica y la formación del compuesto de  $LaVO_4$ .

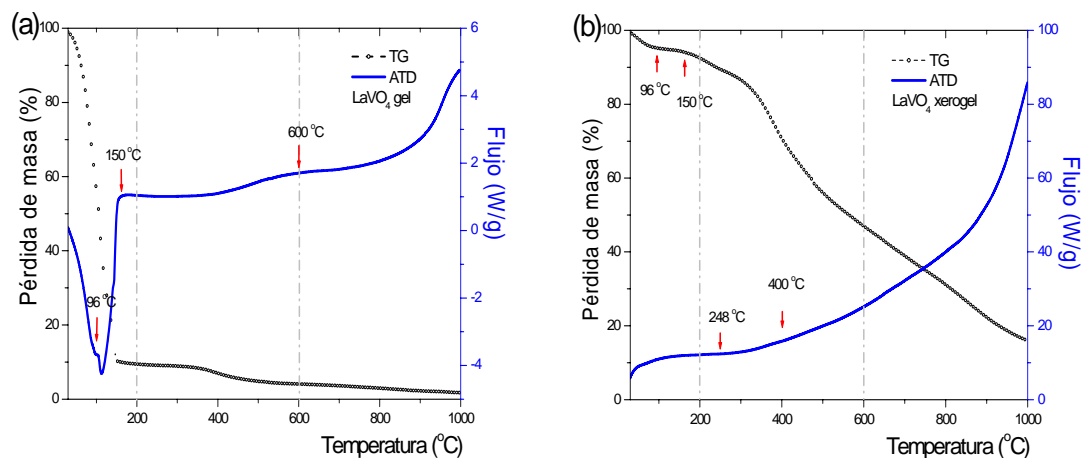


Fig. 3.5. (a) TG y ATD obtenidos para gel. En el TG se observa  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la casi total desnaturalización de la parte orgánica. En el ATD se observa la total formación del compuesto de  $LaVO_4$ . (b) TG y ATD obtenidos para el xerogel deshidratado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $12\text{ h}$ . Se observa que a partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se ha formado el compuesto de  $LaVO_4$ .

En el siguiente análisis se evaluó  $3.4320\text{ mg}$  de xerogel. Las condiciones experimentales son las mismas que hemos descrito. La Fig. 3.5 (b) muestra la evolución del xerogel analizando estos resultados en tres regiones:  $25\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . En la primera región del TG hay una caída menos pronunciada debido a la evaporación de una remanencia de agua  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de la segunda región, la caída continúa debido al rompimiento de los compuestos de AEDT en carbonatos, nitratos, la volatilización de  $NH_4NO_3$  y a la desnaturalización de la parte orgánica. De los  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la pérdida casi total de la parte orgánica.

En el ATD se determinó un pico exotérmico en  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , esta temperatura establece la formación del compuesto de  $LaVO_4$ . A partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se observa el ascenso de la curva esto se debe a la gradual pérdida de la parte orgánica; fusión del  $V_2O_5$  [25] y la liberación de los gases de  $N_xO_y$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Este resultado se corrobora con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X en la sección 3.2.4.

El ATD para los polvos del compuesto de  $LaVO_4$  ( $35.6575\text{ mg}$  por RES y  $36.8458\text{ mg}$  por SGPA) se muestra en la Fig. 3.6. Los resultados indican que la total transformación del compuesto de  $LaVO_4$  a  $LaVO_3$  se lleva a cabo a una temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo que el tratamiento térmico que se sugiere para realizar la reducción del compuesto es a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . En la Tabla 3.4 se presentan los valores de temperatura determinados por ATD para la formación del compuesto de  $LaVO_3$ . Estos resultados permitirán fijar las condiciones de los tratamientos térmicos.

Tabla 3.4

$LaVO_4$	
SGPA $400\text{ }^\circ\text{C}$	RES $1400\text{ }^\circ\text{C}$
$LaVO_3$	
SGPA $850\text{ }^\circ\text{C}$	RES $850\text{ }^\circ\text{C}$

Resumen de los valores determinados por ATD para la formación de los compuestos de  $LaVO_4$  e  $LaVO_3$  obtenidos por los métodos de síntesis SGPA y RES.

La asistencia de las microondas para obtener el xerogel favorece la formación del compuesto de  $LaVO_4$ , observándose una reducción de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  menos (Tabla 3.4) respecto al compuesto de  $YVO_4$  donde el xerogel se obtuvo en un horno convencional (Tabla 3.3). Además, el uso de las microondas permite disminuir la presencia de picos exotérmicos y endotérmicos (Fig. 3.7) en comparación con los resultados mostrados en la Fig. 3.4

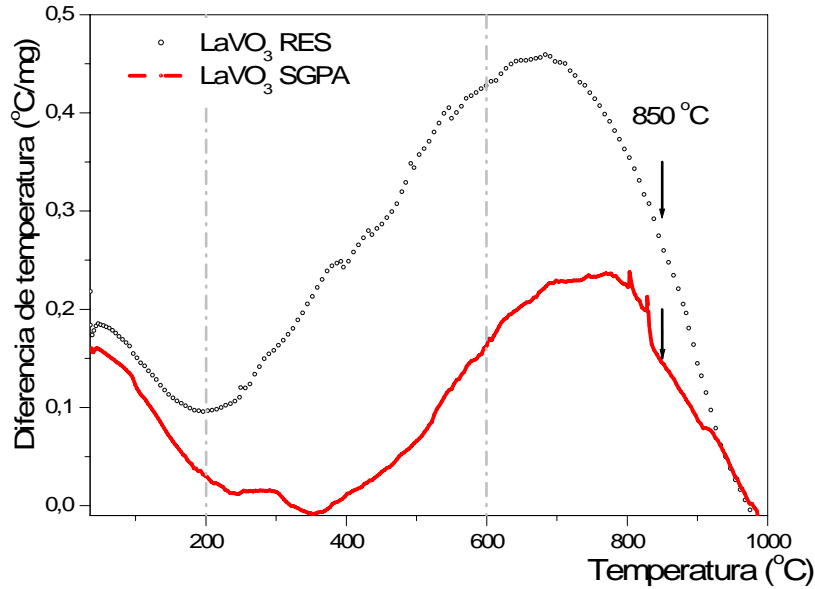


Fig. 3.6. ATD obtenido en los polvos de  $LaVO_4$  hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera reductora de  $N_2$ . Se observa que a partir de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  se ha formado el compuesto de  $LaVO_3$ .

### 3.3 Caracterización estructural.

La caracterización estructural se realizó por medio de la difracción de rayos-X por el método de polvos (DRX). Esta técnica analítica permite identificar las fases presentes en la muestra policristalina [26]. La muestra se coloca en un difractómetro donde el paso del haz monocromático de rayos-X interactúa con el polvo.

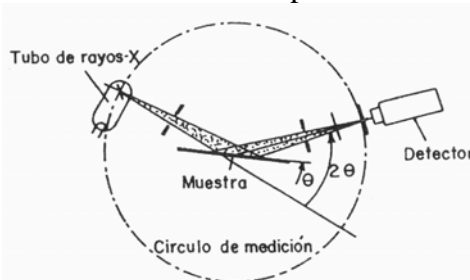


Fig. 3.7. Diagrama esquemático de la difracción de rayos-X por el método de polvos, la muestra se coloca en el centro y se irradia por los rayos-X, la estimación de la intensidad emitida por la muestra es colectada por un detector que hace un barrido en  $2\theta$ .

La muestra presenta cristales distribuidos al azar en diferentes orientaciones posibles (Fig. 3.7). Esta distribución azarosa permite que la probabilidad de que diversos planos cristalinos satisfagan la condición de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta \quad (3.1)$$

donde  $n = 0, 1, 2, \dots, \lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos-X. Si los rayos incidentes sobre un plano cristalino producen un rayo difractado de modo que el ángulo que forman ambos rayos es de  $2\theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo, es debido a que están en fase los haces de rayos difractados [27].

Las fases cristalinas se identifican al considerarse dos factores: las distancias  $d_{hkl}$  (que son propias del material, independientes de la longitud de onda de los rayos-X) y la estimación de la intensidad de las líneas conocidas como reflexiones [28]. Teniendo estos dos factores se realiza una comparación de los resultados con un archivo conocido como PDF por su acrónimo en inglés Powder Diffraction File. Todos los archivos PDF están concentrados en una base de datos del Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD).

### 3.3.1 Difracción de rayos X por el método de polvos (DRX).

El límite de detección solo se puede cuantificar concentraciones de los elementos presentes en los compuestos que estén por encima de un 5 %. La muestra previamente se pulveriza en un mortero de ágata, se coloca en un portamuestras de vidrio, evitando dentro de lo posible la orientación preferencial, entonces los polvos quedan distribuidos homogéneamente y dentro del mismo plano del portamuestras.

Los rayos difractados por la muestra se detectan y se transforman en pulsos eléctricos que se registran análogamente. Con estos datos y la ayuda de una computadora se obtiene graficas de intensidad relativa en función de  $2\theta$ , conocidas como difractogramas.

Los difractogramas de rayos-X de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Bruker-AXS B8-Advance y un detector Vantec 1 equipado con un monocromador de grafito  $\lambda$  ( $CuK_{\alpha}$ ) = 1.54 Å. Los patrones de difracción se tomaron a temperatura ambiente en un barrido de 2 a 70° con un tamaño de paso de 0.010° y un tiempo de paso de 0.6 s. 0.020° y un tiempo de paso de 1.2 s. Para realizar los refinamientos se consideraron los siguientes parámetros 5 a 120° con un tamaño de paso de 0.025° y un tiempo de paso de 397 s.

### 3.3.2 DRX para los compuestos de $YVO_4 \rightarrow YVO_3$ por SGPA.

La Fig. 3.8 muestra en una secuencia de patrones DRX, la evolución de la fase nanocristalina a la fase cristalina  $YVO_4$  para los polvos preparados por SGPA. (a) es un patrón DRX para el xerogel pulverizado y con un tratamiento térmico de 300 °C durante 12 h en aire. El patrón muestra algunas reflexiones relacionadas con el compuesto de  $YVO_4$  (PDF 72-0274) [29], sin embargo, no todas las reflexiones están presentes en este patrón. (b) es el patrón DRX obtenido para los polvos con un tratamiento térmico de 550 °C mantenido durante 12 h. En este patrón se observan las reflexiones relacionadas con el compuesto  $YVO_4$ . Este resultado está de acuerdo con los análisis térmicos por ATD. El ancho de las reflexiones se comienza a estrechar lo que se interpreta como un crecimiento de los cristales. (c) presenta el difractograma de los polvos mantenidos a 800 °C durante 12 h. Este patrón es semejante a (b) y es indexado con la ficha PDF 72-0274 que corresponde a una celda unitaria tetragonal [29].

El tamaño de partícula se determinó a través de la relación de Debye-Scherrer [30], ec 3.2:

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde  $k$  es un factor intrínseco del equipo = 0.8-1.39 considerado normalmente 0.9  $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $\beta = \text{FWHM}$ ,  $\theta$  es el ángulo de la reflexión que se está considerando.

Considerando la posición de la reflexión 25.140 (200) y la distancia interplanar 0.353948 se obtuvo un valor para el tamaño de la partícula de 3.5 nm, este valor está en acuerdo con el resultado obtenido por microscopía de transmisión en la sección 3.5.1. Esta relación aunque no es una medida confiable del tamaño de partícula es un parámetro que se sustenta con otras caracterizaciones como son las microscopias AFM y TEM, así como, de otros análisis como el refinamiento de los patrones de difracción.

El compuesto de  $YVO_3$  mostró un cambio de color blanco [31] a oscuro, esto es por el cambio de oxidación del compuesto  $V^{5+}$  a  $V^{3+}$ . La pastilla de  $YVO_3$  se molió en un mortero de ágata, durante la molienda no se observó ningún cambio de color en los polvos. Al moler los polvos se evita la contribución de una dirección preferente en los resultados por DRX.

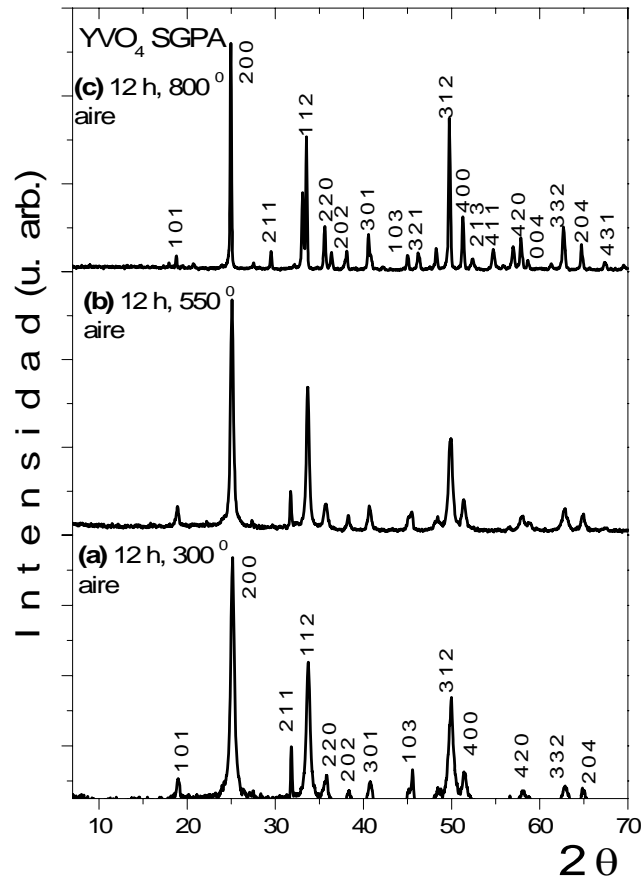


Fig. 3.8. Patrones de DRX por el método de polvos que presentan la evolución nanocristalina a la fase cristalina del compuesto  $YVO_4$  preparado por SGPA.

La Fig. 3.9 muestra el patrón de DRX del compuesto de  $YVO_3$ . Las reflexiones de este patrón se identificaron con el archivo PDF 25-1066 que corresponde a una celda unitaria ortorrómbica [32].

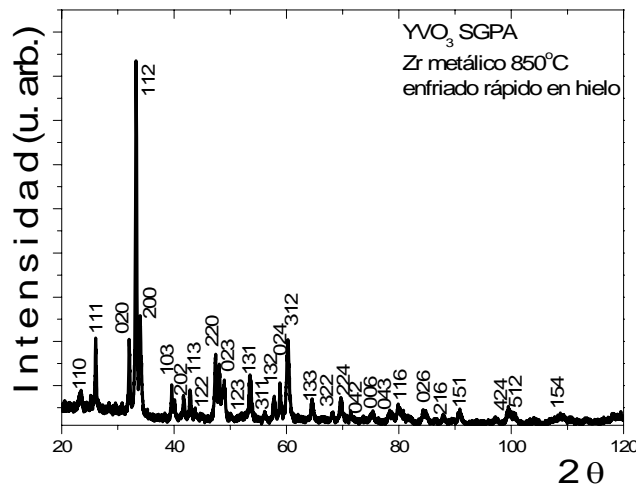


Fig. 3.9. Patrón de DRX por el método de polvos obtenido para la muestra preparada por SGPA con un tratamiento térmico de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $27\text{ días}$  encapsuladas en un tubo de cuarzo y con  $Zr$  metálico.

### 3.3.3 DRX para los compuestos de $YVO_4 \rightarrow YVO_3$ por RES.

El difractograma del compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES se presenta en la Fig. 3.10 (a). Los polvos fueron sometidos a una temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $12\text{ h}$ . Todas las reflexiones están asociadas a la fase cristalina del compuesto  $YVO_4$  y están de acuerdo con el archivo PDF 72-0274 [29]. Este resultado está de acuerdo con la muestra obtenida por SGPA. La celda unitaria es tetragonal. La Fig. 3.10 (b) muestra el patrón de difracción del compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES. Todas las reflexiones fueron identificadas con la fase cristalina reportada en el archivo PDF 25-1066, la celda unitaria es ortorrómbica [32].

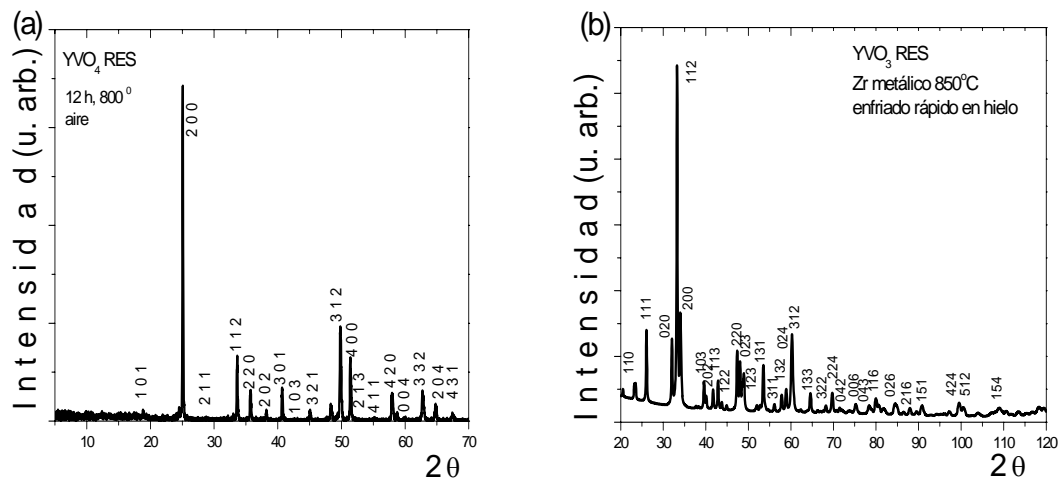


Fig. 3.10. (a) patrón DRX por el método de polvos obtenido para la muestra preparada por RES con un tratamiento térmico de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $12\text{ h}$  en aire. (b) patrón de DRX por el método de polvos obtenido para la muestra preparada por RES, con un tratamiento térmico de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $27\text{ días}$  encapsulada en un tubo de cuarzo y con  $Zr$  metálico.

### 3.3.4 DRX para los compuestos de $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ por SGPA.

En la Fig. 3.14 se presentan los difractogramas obtenidos en los polvos sometidos a tratamientos térmicos de 100, 250, 300 y 400 °C mantenidos durante 12 h en aire para la formación del compuesto de  $LaVO_4$ . En la Fig. 3.14 (a) corresponde al patrón de difracción para los polvos de xerogel mantenidos durante 12 h a 100 °C. El color de estos polvos es café oscuro y en su difractograma se puede observar una fase amorfa.

En las figuras 3.14 (b-c) corresponden a los polvos que han estado a 200 y 300 °C durante 12 h, En estas etapas se observó un polvo muy fino de color café claro. En los difractogramas se observa el ensanchado de las curvas que indican la presencia todavía de una fase amorfa, sin embargo, empiezan a aparecer algunas reflexiones.

En el difractograma obtenido a los polvos que fueron sometidos a una temperatura de 400 °C (Fig. 3.14 d) se puede observar la aparición de todas las reflexiones que fueron indexadas con ayuda de la ficha PDF 50-0367 [33] que corresponde a la fase cristalina  $LaVO_4$  con celda unitaria monoclinico. El ancho de las reflexiones es un indicativo de que los polvos tienen tamaño de partícula en la escala de los nanómetros. El criterio para obtener estos patrones de difracción en estas temperaturas es corroborar los resultados térmicos (sección 3.1.4) confirmando que la temperatura de formación del compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA es a 400 °C.

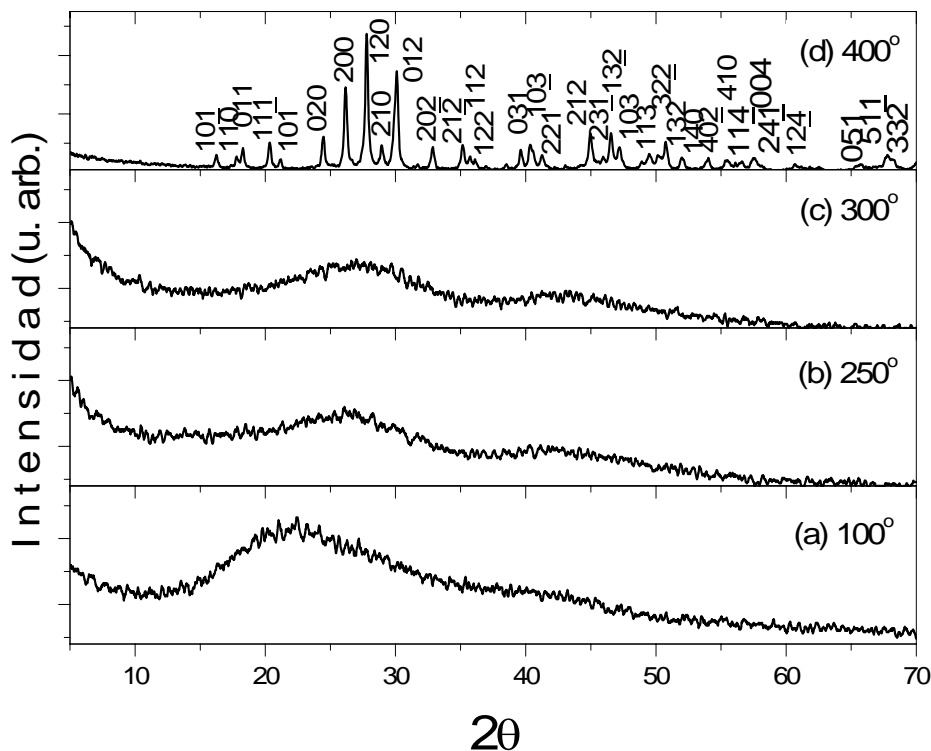


Fig. 3.11. Diffractograma por el método de polvos para seguir la evolución de la fase amorfa 100 °C a la formación del compuesto nanocristalino de  $LaVO_4$  400 °C que corrobora los estudios térmicos realizados para este método de síntesis química.

En la Fig. 3.12 se muestra el difractograma obtenido a los polvos de  $LaVO_3$  preparados por SGPA. El tratamiento térmico fue de 850 °C durante 15 días. Las reflexiones en este

difractograma fueron indexadas con ayuda de la ficha PDF 89-1673 [34] que corresponde a la fase cristalina de  $LaVO_3$  con celda unitaria ortorrómbica.

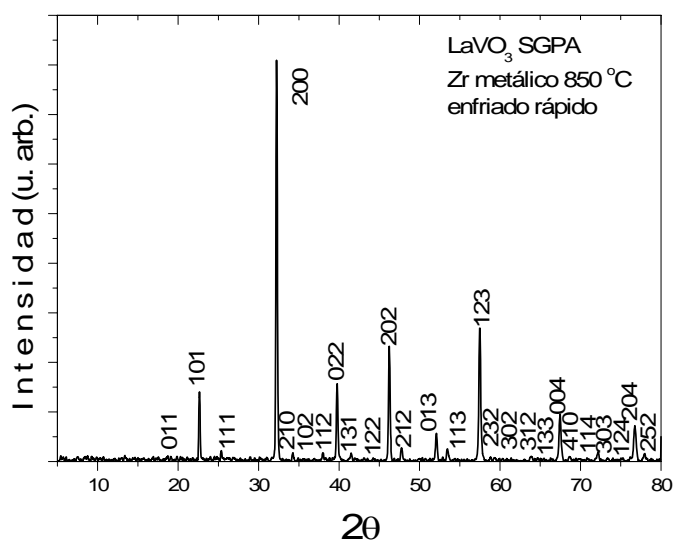


Fig. 3.12. Difractograma por el método de polvos para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGAP. En la reducción se usó  $Zr$  metálico. La temperatura fue de  $850\text{ }^{\circ}C$  durante 15 días.

### 3.3.5 DRX para los compuestos de $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ RES.

En la Fig. 3.13 (a) se muestra el difractograma obtenido en los polvos resultantes preparados por RES con un tratamiento térmico de  $1400\text{ }^{\circ}C$  durante  $48\text{ h}$  en aire. Las reflexiones se identificaron con la ficha PDF 50-0367 [33] con celda unitaria monoclinica en el compuesto de  $LaVO_4$ . El ancho de las reflexiones es mucho menor que los mostrados anteriormente. Este resultado indica que el tamaño de partícula está en la escala de los micrómetros véase la comparación de resultados para el tamaño de partícula en la Tabla 3.5.

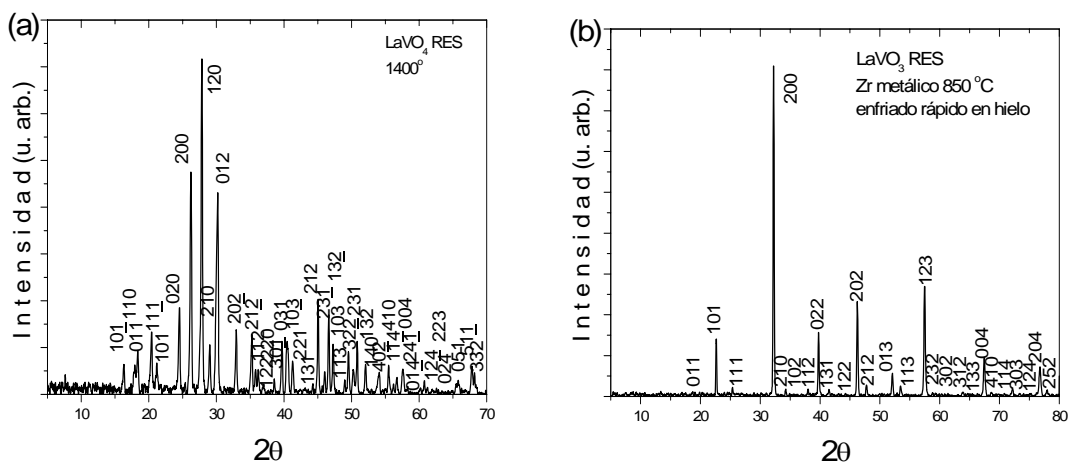


Fig. 3.13. (a) difractograma por el método de polvos para el compuesto de  $LaVO_4$  obtenido a  $1400\text{ }^{\circ}C$  preparado por RES. (b) difractograma por el método de polvos para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGAP. La reducción se realizó utilizando  $Zr$  metálico. La temperatura fue de  $850\text{ }^{\circ}C$  durante 15 días.



El difractograma de la Fig. 3.13 (b) corresponde a los polvos reducidos con Zr metálico a un tratamiento térmico de 850 °C durante 15 días en vacío. Las reflexiones se indexaron con la ficha PDF 89-1673 [34] que corresponde a la fase cristalina de  $LaVO_3$  con celda unitaria ortorrómbica. La intensidad de los picos varía ligeramente respecto a la muestra preparada por RES debido a al montaje de los polvos que no es el mismo. La Tabla 3.5 resume los valores determinados para el tamaño de partícula con la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 3.5

Compuesto	Método de síntesis	$\Theta$	Reflexión	Distancia interplanar	Tamaño de partícula nm $\pm 0.005$
$YVO_4$	RES	25.14	200	0.354	538
	SGPA	25.14	200	0.354	35
$LaVO_4$	RES	27.78	120	0.321	556
	SGPA	27.78	120	0.321	28
$YVO_3$	RES	33.22	112	0.269	987
	SGPA	33.22	112	0.269	49
$LaVO_3$	RES	32.22	200	0.278	726
	SGPA	32.22	200	0.278	63

Resumen del tamaño de partícula en los compuestos de  $YVO_4$  e  $YVO_3$ ;  $LaVO_4$  y  $LaVO_3$  obtenidos por los métodos de síntesis SGPA y RES.

En el Apéndice A se presentan los resultados obtenidos por el refinamiento de los patrones DRX. En este apartado se describe el método y la paquetería usada. Se presentan las posiciones de los átomos en la celda unitaria reportadas en la literatura para cada compuesto. Los resultados mostrados están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura. La contribución que proponemos es que por el método de SGPA se obtiene una fase monoclinica para el compuesto de  $LaVO_4$  favorecida por la formación de  $La(NO_3)_3$  y el valor de pH mostrado en la Tabla 2.4.

### 3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la caracterización de la microestructura y cambios en la morfología (tamaño y forma de los granos) de las muestras se usó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Leica Cambridge modelo Stereoscan 440.

Este instrumento permite el análisis microestructural de objetos sólidos a partir de electrones secundarios. Los electrones secundarios son aquellos que se arrancan de la superficie de la muestra durante la interacción inelástica del haz incidente con la superficie de la muestra. La detección de esta señal es convertida a un voltaje y amplificada para formar una imagen conocida como micrografía. La micrografía esta compuesta de miles de puntos de intensidad que corresponde a una determinada área en la superficie de las muestras o la topografía de la muestra. Esta información permite determinar la distribución del tamaño de grano [35-40]. Las micrografías se tomaron a diferentes aumentos que van desde 2.5 a 20.00  $kX$  considerando un voltaje de 20  $kV$  y una intensidad de corriente de 1000  $\mu A$ .

Las muestras en forma de polvos y compactados en pastillas se colocaron en una cinta de carbón que esta adherido a un portamuestras de aluminio. A estas muestras se les depositó una delgada capa de oro durante 1 *min.* con ayuda de una pastilla de oro (99.99 %, Jeol) y un depositador de oro fine coat ion sputter JFC 1100 Jeol.

### 3.4.1 Evaluación del tamaño promedio de grano.

Comenzaremos primero con el estudio de la evolución del tamaño de grano (granulometría) para los compuestos de  $YVO_4$  e  $YVO_3$ . Luego comparemos la granulometría obtenida para los compuestos de  $LaVO_4$  y  $LaVO_3$ . Estos últimos compuestos no se sinterizaron.

El estudio de la granulometría en las micrografías se realizó con el paquete Carnoy [41]. La calibración de escala se ajustó con la escala que se presenta en las micrografías. Posteriormente se realizó un contraste de grises variando el umbral para un mejor marcado de las frontera entre los granos y se generó el conteo por intervalo de píxeles para generar una base de datos que se manipulo con el paquete Origin [42] y así establecer el tamaño promedio de los granos,  $D_m$ .

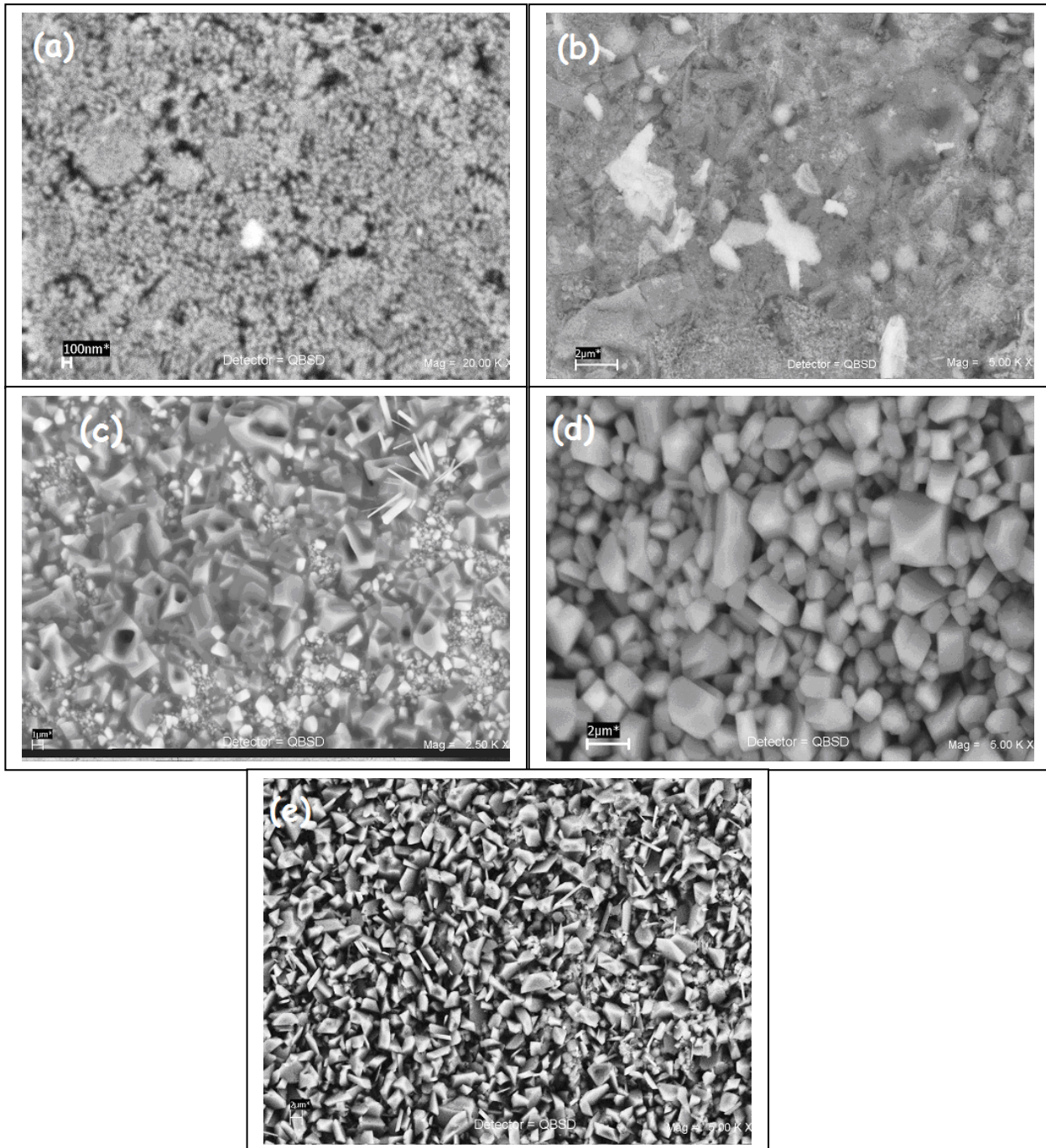
### 3.4.2 MEB para el compuesto de $YVO_3$ por SGPA.

La Fig. 3.14 (a) muestra la micrografía de los polvos del compuesto de  $YVO_4$  preparada por SGAP obtenidos al final de la síntesis a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h en aire. La micrografía se tomó a  $20\text{ kX}$  para definir mejor el tamaño de grano en la escala de los nanómetros. Para evitar que los polvos se carguen durante la adquisición de la imagen se depositó sobre los polvos una delgada capa de plata (SPI Supplies). Garantizando que los polvos estén en contacto con el portamuestras de aluminio. Los resultados obtenidas en esta etapa están en buen acuerdo con lo reportado por H. Zhang *et al.* [14] donde se muestra la presencia de porosidad intergranular debido a que estos polvos no están compactados. Durante el monitoreo de tres diferentes áreas se observó una distribución homogénea en tamaño y forma de los granos. El tamaño promedio de grano es de  $5.03 \pm 0.65\text{ nm}$ .

Posteriormente los polvos del compuesto de  $YVO_4$  se compactaron en forma de pastilla y se les dio un tratamiento térmico de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h en aire. En la micrografía (b) se muestra la superficie de la pastilla a una magnificación de  $5.00\text{ kX}$ . Se escogió esta magnificación porque permite distinguir con más detalle el tamaño promedio de los granos. Los resultados muestran un incremento no homogéneo en la forma y el tamaño de grano debido a la una aglomeración de la nanopartículas. Este es un resultado del proceso de densificación del material para formar granos más grandes durante el sinterizado. El tamaño promedio de grano determinado en esta etapa fue de  $2.21 \pm 0.10\text{ }\mu\text{m}$ .

La micrografía (c) es la superficie de la pastilla después de un sinterizado a  $860\text{ }^\circ\text{C}$  mantenido durante cuatro semanas en aire. Con este tratamiento térmico se mejoro la densificación de los cristales. Así mismo la distribución de la forma y tamaño de los granos se homogeneizó. En la micrografía se determinaron dos distribuciones de tamaño de grano centrados en  $3.58 \pm 3.27\text{ }\mu\text{m}$  y  $7.75 \pm 1.49\text{ }\mu\text{m}$ . En esta etapa la presencia de la porosidad en algunos granos indica la falta de otro tratamiento térmico para cerrar por completo el volumen de grano.

En la siguiente micrografía (d) tomada sobre la superficie de la pastilla de  $YVO_4$  se aprecian los efectos de otro tratamiento térmico a  $870\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta temperatura se mantuvo



durante tres semanas para cerrar los poros generados en la etapa de síntesis. Con este tratamiento se mejoró bastante la morfología de los granos.

Fig. 3.14. Micrografías MEB tomadas en la superficie de los polvos del compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. (a) polvos mantenidos a una temperatura de síntesis fue de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h en aire. (b) pastilla sometida a un tratamiento térmico de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de 4 días 1 h. El valor de tamaño promedio de grano fue de  $2.21 \pm 0.10\ \mu\text{m}$ . (c) pastilla mantenida a  $860\text{ }^\circ\text{C}$  durante cuatro semanas en aire. El tamaño de grano promedio presenta una distribución bimodal con valores centrados en  $3.58 \pm 3.27\ \mu\text{m}$  y  $7.75 \pm 1.49\ \mu\text{m}$ . (d) pastilla mantenida a  $870\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres semanas en aire. Hay un mejoramiento en la distribución de tamaño de grano. El tamaño promedio de grano es de  $4.11 \pm 0.87\ \mu\text{m}$ . (e) micrografía de la superficie de la pastilla para el compuesto reducido de  $YVO_3$ . La pastilla fue mantenida a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante un mes. El tamaño de grano disminuye debido al proceso de recrystalización. El tamaño promedio de grano fue de  $2.87 \pm 0.10\ \mu\text{m}$ . Así mismo se presenta una distribución de tamaño de grano homogénea.

La micrografía tomada en esta etapa esta de acuerdo con lo reportado por S. Erdei *et al.* [43]. El tamaño de grano es más homogéneo en tamaño y en forma. La distribución del tamaño promedio de grano esta centrado en  $4.11 \pm 0.87 \mu m$ . En esta etapa los resultados de MEB siguen siendo consistentes con los resultados obtenidos por DRX respecto a la fase cristalina de  $YVO_4$  y con el ancho de las reflexiones que son angostas debidas al tamaño de las partículas.

La siguiente micrografía (e) fue tomada sobre la superficie de la pastilla después de realizar la reducción del compuesto de  $YVO_4$  a  $YVO_3$ . En la imagen se observa una distribución de tamaño de grano muy homogéneo con forma regular, resultado del tratamiento térmico que se mantuvo a  $850 ^\circ C$  durante 1 mes. En la micrografía se aprecia una disminución del tamaño de grano a causa del proceso de recristalización. El tamaño promedio de grano obtenido fue de  $2.87 \pm 0.10 \mu m$ . En esta etapa, el color de la superficie y del bulto de la pastilla cambio de ser blanco-amarillo (compuesto de  $YVO_4$ ) a gris metálico (compuesto de  $YVO_3$ ). Los resultados de DRX están de acuerdo con lo observado en MEB. La razón de haber disminuido la temperatura de este tratamiento térmico es debido a que los granos comienzan a presentar una semifusión en el intervalo de  $855 ^\circ C$  a  $890 ^\circ C$ . Por esta razón, consideramos que la temperatura óptima para realizar un crecimiento de grano es en  $850 ^\circ C$ .

### 3.4.3 MEB para el compuesto de $YVO_3$ por RES.

Los resultados por RES muestran un gran diferencia entre la morfología al final de la síntesis del compuesto de  $YVO_4$ . RES produce muestras con tamaño de grano en la escala de micras tal como se observa en la Fig. 3.15 (a). La micrografía fue tomada a  $5.0 kX$  en la superficie de una pastilla del compuesto  $YVO_4$ . Esta magnificación permite una mejor definición de los granos para su posterior conteo. La pastilla fue calentada a  $1200 ^\circ C$  durante cuatro días en aire. La comparación de estos resultados con la muestra preparada por SGPA revela que en esta etapa hay una no homogeneidad en tamaño y forma de granos. El tamaño promedio del grano esta centrado en  $3.67 \pm 1.04 \mu m$ .

La micrografía (b) es obtenida sobre la superficie de la pastilla del compuesto de  $YVO_3$ . Las condiciones del tratamiento térmico no han sido suficientes para crecer el cristal con la misma cinética que las preparadas por SGPA. La pastilla se mantuvo a una temperatura de  $850 ^\circ C$  durante un mes. El tamaño promedio de grano fue de  $90.32 \pm 74.46 \mu m$ . Se observa la no homogeneidad de la distribución de tamaño de grano.

Los resultados MEB revelaron que las muestras preparadas por SGPA muestran una homogeneidad en la distribución de tamaño de grano en la escala de los nanómetros. Las muestras preparadas por RES necesitan de múltiples moliendas para mejorar la distribución de tamaños de grano en la escala de los micrómetros.

A continuación presentamos dos gráficos que revelan como es la cinética del crecimiento del grano en  $YVO_4$  y después de su recristalización como  $YVO_3$ . En Fig. 3.16 (a) se observa como el grano va creciendo rápidamente mientras se van cerrando los poros antes de los 120 días, sin embargo, una inflexión en la cinética a 120 días es debida a una recristalización. Es probable que la cantidad de energía almacenada en la frontera de grano no sea suficiente en esta etapa como para que la fuerza de conducción continúe el crecimiento del cristal. Usando la ley  $D = G (t - \tau)$  donde G la velocidad del crecimiento del cristal [44] se obtuvo un valor de  $G = 4.0 \text{ nm/día}$ .



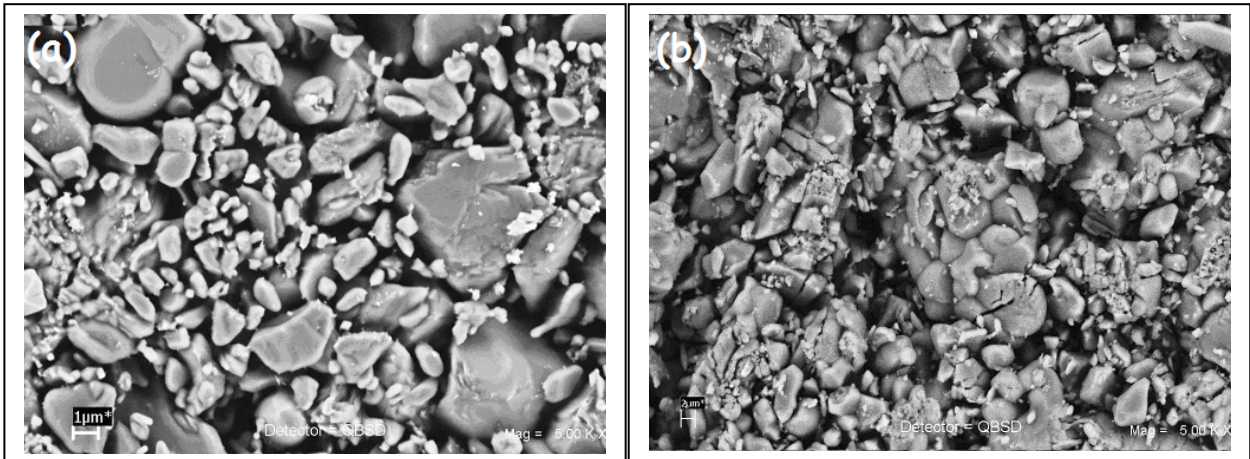


Fig. 3.15. (a) micrografía obtenida en la superficie de una pastilla de  $YVO_4$  preparada por RES. La pastilla se mantuvo a una temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 días en aire. (b) micrografía obtenida en la superficie del compuesto de  $YVO_3$  en forma de pastilla por RES. La muestra se mantuvo a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 mes y el tamaño promedio de grano determinado al final de este sinterizado fue de  $90.32 \pm 74.46\ \mu\text{m}$ .

En la Fig. 3.16 (b) se contrasta la cinética del crecimiento de grano en  $YVO_4$  y la después de la recristalización como  $YVO_3$ . En este grafico la cinética continúa aun después de los 120 días como se ha discutido en el párrafo anterior. La minimización de la energía superficial en la frontera de grano continua, permitiendo que la migración de la frontera de grano avance conformando granos más grandes [45].

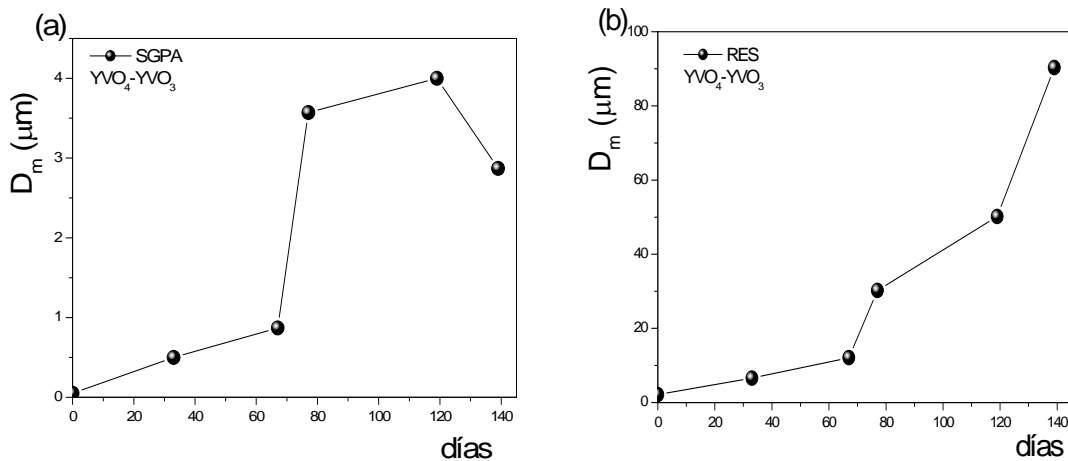


Fig. 3.16. (a) evolución del crecimiento de grano en días en función del tiempo transcurrido en cada etapa de sinterización para la muestra preparada por SGPA. (b) evolución del crecimiento de grano en días en función del tiempo transcurrido en cada etapa de sinterización para la muestra preparada por RES.

### 3.4.4 MEB para el compuesto $LaVO_3$ por SGPA.

La micrografía en la Fig. 3.17 (a) es la superficie de la pastilla del compuesto de  $LaVO_4$  preparada por SGPA después de un tratamiento térmico de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $12\text{ h}$  en aire. Se observa una homogeneidad en el tamaño de grano, así como, en la forma del grano. En la micrografía se observa que la morfología del grano es en forma de arroz. Este resultado esta de acuerdo con MFA (sección 3.1) y con lo reportado por C. Jia *et al.* [12]. En esta etapa se aprecia la presencia de porosidad intergranular. El tamaño promedio de los granos esta centrado en  $50\text{ nm}$ . El conteo se realizo sobre una imagen a  $10.00\text{ kX}$  aunque se muestra una imagen a  $5.0\text{ kX}$  para destacar la morfología.

La Fig. 3.17 (b) es una micrografía de la superficie de la pastilla del compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGPA. La evaluación del tamaño de grano reveló una distribución homogénea de tamaño de grano con un valor centrado en  $745\text{ nm}$ . La forma de los granos es bastante homogénea con una morfología asociada a la fusión de los granos más pequeños que tenían forma de arroz.

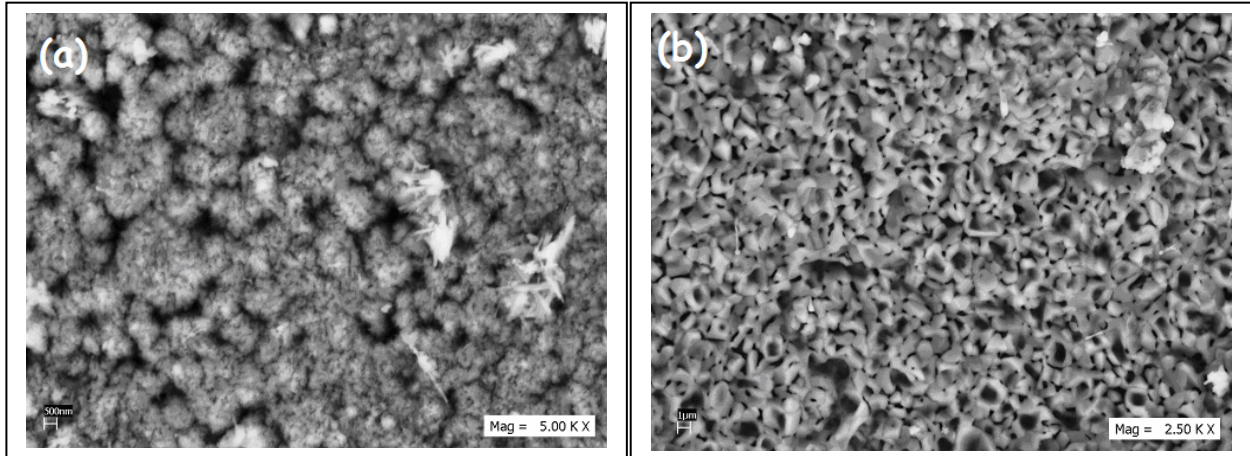


Fig. 3.17. (a) micrografía de la superficie de una pastilla del compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA. Se observa una distribución homogénea de tamaños de grano en la escala nanométrica. (b) micrografía obtenida en la superficie de la pastilla del compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGPA. Se observa una recrystalización del tamaño de grano que mantiene la homogeneidad del tamaño de grano.

### 3.4.5 MEB para el compuesto de $LaVO_3$ por RES.

La micrografía de la Fig. 3.18 (a) muestra la superficie de la pastilla del compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES después de un tratamiento térmico de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $48\text{ h}$  en aire. Se observa una distribución de tamaño de grano heterogéneo. Los resultados del conteo de granos revelaron tres distribuciones centradas en los valores de  $1.10$ ,  $2.11$  y  $3.31\text{ }\mu\text{m}$ . La forma de los granos también es heterogénea con presencia de porosidad intergranular debida a falta de más tratamientos térmicos que permitan crecer el grano y disminuir la porosidad.

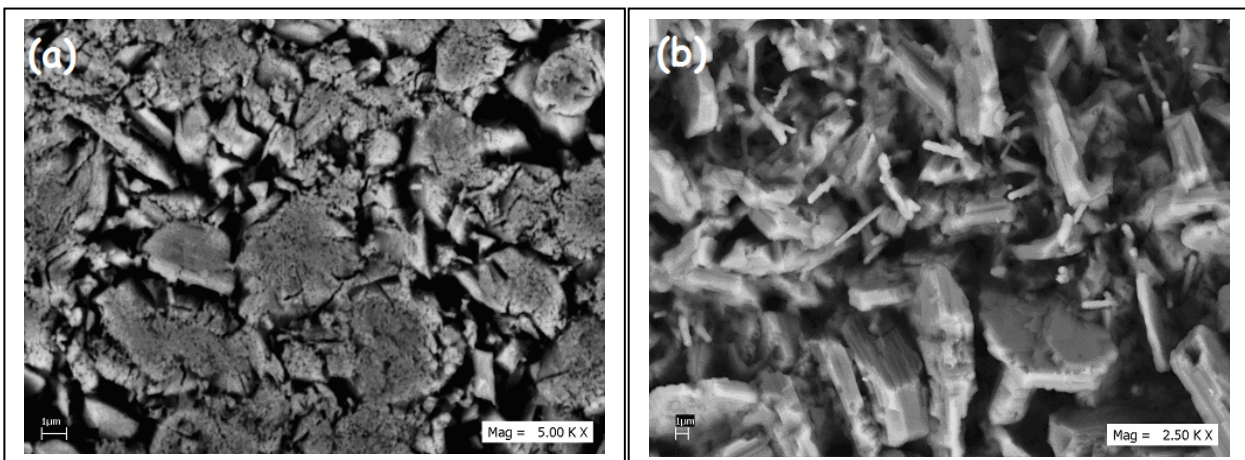


Fig. 3.18. (a) micrografía de la superficie de una pastilla del compuesto de  $LaVO_4$  preparado por la RES. Se observa una distribución heterogénea de tamaños de grano en la escala de los micrómetros. (b) micrografía de la superficie de la pastilla del compuesto de  $LaVO_3$  preparada por RES. Se observa una recrystalización debida al proceso de reducción que favorece la homogeneidad del tamaño de grano.

La Fig. 3.18 (b) es la micrografía en una pastilla formada del compuesto de  $LaVO_3$ . Hay un cambio en la forma de los granos atribuida al proceso de reducción de la fase  $LaVO_4$  a  $LaVO_3$  y es debido a un proceso de recristalización [47]. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por P. N. Trikalis *et al.* [48]. La pastilla estuvo a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 días. En esta micrografía el tamaño promedio de grano esta centrado en  $3.15\ \mu\text{m}$ . La forma de los granos es aún heterogénea. Sin embargo, la distribución del tamaño de grano es más homogénea con presencia de la porosidad intergranular. Por lo que se sugiere seguir una serie de sintetizaciones en esta fase a fin de crecer el tamaño de los granos y disminuir la presencia de la porosidad. El compuesto de  $LaVO_3$  no se sinterizó como el compuesto de  $YVO_3$ .

### 3.5 Dispersión de energía de rayos-X (DEX).

Esta evaluación presenta la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento (en  $KeV$ ) al ser excitado por un haz de electrones, a este tipo de electrones se les conoce como electrones retrodispersados y son electrones que pertenecen al haz electrónico que incide sobre la muestra y posteriormente emerge de ella. Estos electrones proporcionan una señal útil en la formación de imágenes por MEB ya que éstos responden a la composición química de la muestra, proporcionando la composición química basado en el número atómico de los elementos presentes en la muestra [48].

En la determinación de la concentración de los elementos químicos de la superficie analizada se utilizó un detector de electrones retrodispersados marca Oxford modelo Pentafet además del accesorio Keec Delta-4 a  $25\ KeV$ . Para distinguir los valores de emisión de energía de los elementos que interesan, se presenta la Tabla 3.6 donde están los valores en energía para los subniveles  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  para cada elemento.

Tabla 3.6

Elemento	$K_\alpha$	$K_\beta$	$L_\alpha$	$L_\beta$
Y	14.93368	16.73850		
V	4.94985	5.42748		
La			4.65114	5.04229
O	0.52492			

Energías de emisión ( $keV$ ) tomado de [49].

#### 3.5.1 DEX para el compuesto de $YVO_3$ .

El microanálisis global para las muestras de  $YVO_3$  preparadas por SGPA y RES se presenta en la Fig. 3.19. En análisis se realizó en la superficie de las pastillas. Los resultados que se presentan son para la muestra que se mantuvo a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 mes. La concentración porcentual de cationes de  $Y$  y de  $V$  en el compuesto de  $YVO_3$  esta de acuerdo con el análisis estequiométrico evaluándose una relación es 1:1:3.

#### 3.5.2 DEX para el compuesto de $LaVO_3$ .

La Fig. 3.20 es el microanálisis global para las muestras de  $LaVO_3$  preparadas por SGPA y RES El análisis se realizo en la superficie de las pastillas. Los resultados presentados son para la muestras que se mantuvieron a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 mes.

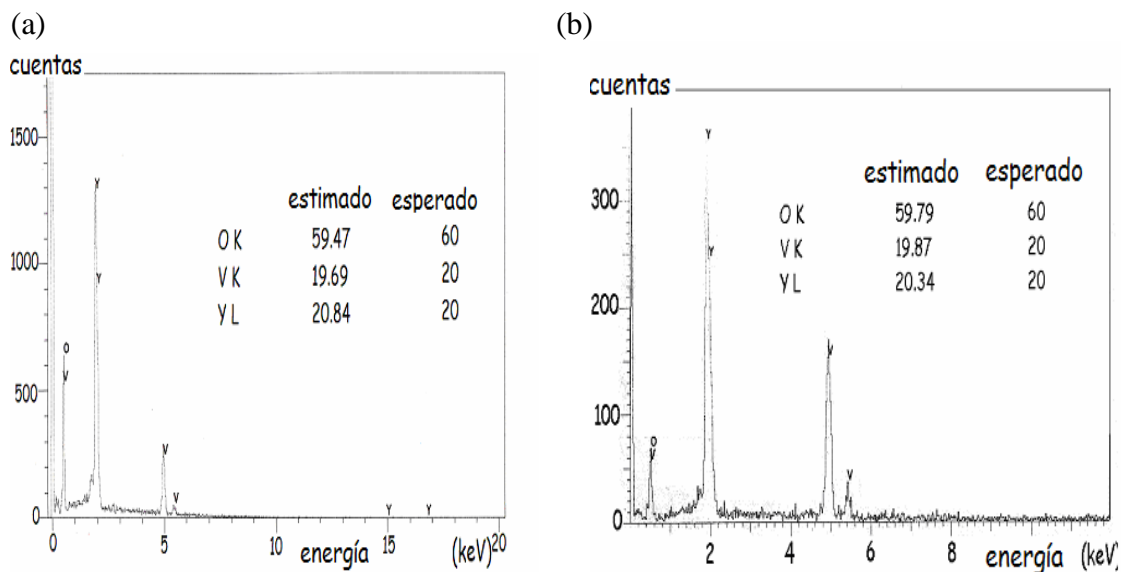


Fig. 3.19. Espectros de dispersión de energía de rayos-X globales tomados en la superficie de las pastillas con la composición de (a)  $YVO_3$  SGPA y (b)  $YVO_3$  RES.

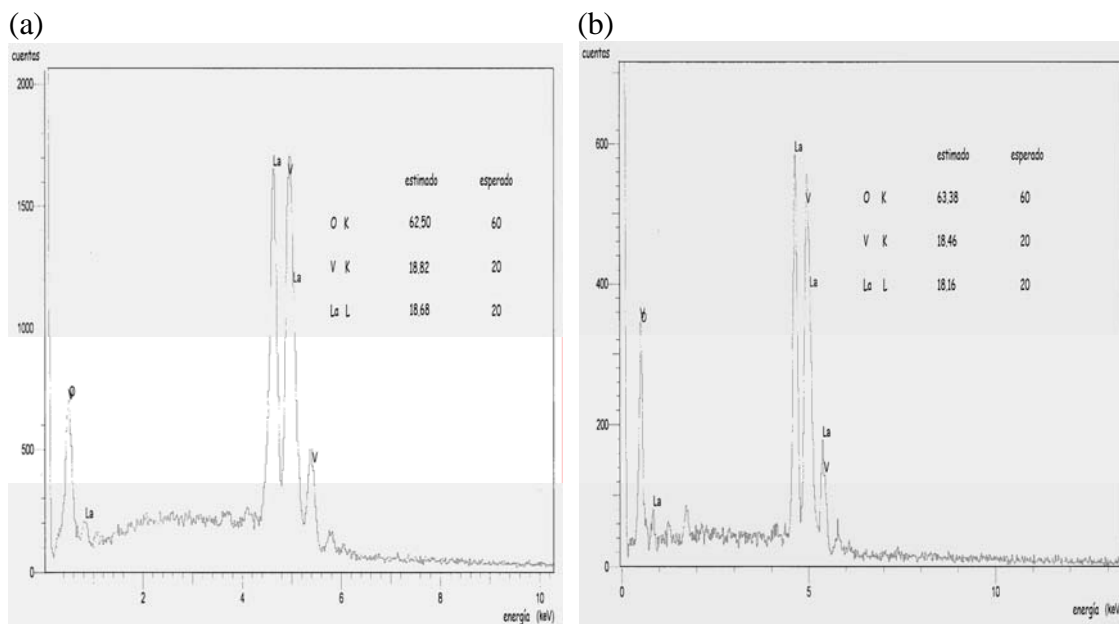


Fig. 3.20. Espectros de dispersión de energía de rayos-X globales tomados en la superficie de las pastillas con la composición de (a)  $LaVO_3$  SGPA y (b)  $LaVO_3$  RES.

La concentración porcentual de cationes de  $La$  y de  $V$  en el compuesto de  $LaVO_3$  que se determino por esta técnica esta de acuerdo con el análisis estequiométrico. La relación evaluada 1:1:3. A diferencia del compuesto de  $YVO_3$ , estos resultados mostraron que hay una emisión debida al  $Si$  (0.45 %) en la muestra preparada por SGPA. Atribuimos a que se debe a una difusión del tubo de cuarzo hacia la muestra. Así mismo, se determino una pequeña concentración de  $Zr$  (0.63 %), por ser el absorbedor. El porcentaje de estos elementos no es representativo que influya en la estructura cristalina tal como se analizo por DRX (límite de detección 5%) en la sección 3.3 y en los refinamientos mostrados en el Apéndice A.



### 3.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la microscopía electrónica de transmisión los electrones que son difractados permiten la formación de un patrón de difracción que puede ser transformado directamente a una imagen por las lentes magnéticas. En esta técnica se pueden seleccionar cristalitas individuales a partir de polvo del compuesto, y obtener sus respectivos patrones de difracción [50-52].

Una parte de los polvos molidos preparados por ambos métodos de síntesis se depositan en un tubo de vidrio. Luego se vierte un poco de tolueno (SIGMA-ALDRICH, 99.8 %) a los polvos y se procede a diluirlos. Con una pipeta Pasteur se depositan sobre un portamuestras de cobre que tienen una película de polímero que favorece la adherencia de las partículas. Este portamuestras se deja secar durante 2 días. Se seleccionó tolueno debido porque no tiene ningún efecto sobre la parte orgánica para aquellos compuestos que se han preparado por SGPA. Se evaluó la morfología y se obtuvieron los patrones de difracción. Estos resultados se contrastaron con los resultados obtenidos en DRX, sección 3.3.

#### 3.6.1 MET para el compuesto de $YVO_3$ .

Los patrones de difracción para el compuesto de  $YVO_3$  se muestran en la Fig. 3.21 (a) preparado por SGPA y (b) por RES. Se indexo en el eje de zona [200] el cual presenta una red de Bravais ortorrómbica.

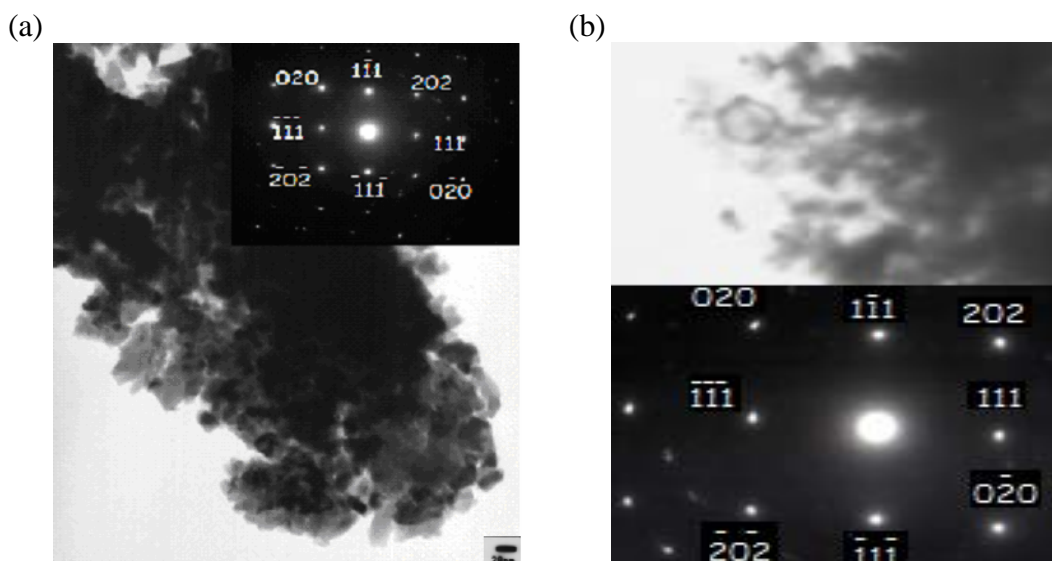


Fig. 3.21. Patrones de difracción indexados y morfología de los cristales del compuesto de (a)  $YVO_3$  preparado por RES y (b)  $YVO_3$  preparado por SGPA.

El tamaño promedio de los cristales para la muestra por SGPA es de aproximadamente 3-5 nm mientras que los cristales obtenidos por RES es de 250-300 nm. Los parámetros de la red son de aproximadamente  $a= 5.281 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.623 \text{ \AA}$  y  $c= 7.605 \text{ \AA}$  con una proporción  $c/a$  1.44. El ángulo entre los ejes de zona [111] y [202] es de  $47^\circ$ , muy cercano al determinado para los ejes de zona [202] y [111]. La morfología observada en las muestras obtenidas por SGPA y por RES es en general en forma de esferas. En general hay buen acuerdo entre los resultados de morfología evaluados por esta técnica y AFM sección 3.1. De igual forma hay buen acuerdo entre los resultados MET y DRX en la sección 3.3.

### 3.6.2 MET para el compuesto de $LaVO_3$ .

Los patrones de difracción para el compuesto de  $LaVO_3$  se muestran en la Fig. 3.22 (a) preparado por SGPA y (b) por RES. Se indexo en el eje de zona [200] la cual presenta una red de Bravais ortorrómbica. El tamaño promedio de los cristales para la muestra por SGPA es de aproximadamente 4-6 nm mientras que el cristal para estado sólido es de 570 nm. Los parámetros de la red son de aproximadamente  $a= 5.281 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.623 \text{ \AA}$  y  $c= 7.605 \text{ \AA}$  con una proporción  $c/a$  1.44. El ángulo entre los ejes de zona [111] y [202] es de  $47^\circ$ , muy cercano al determinado para los ejes de zona [202] y [111]. La morfología observada en las muestras obtenidas por SGPA es en forma de arroz tal como se observo por AFM véase sección 3.1 y MEB (sección 3.5.5). En un reporte previo por J. W. Stouwdam *et al.*, justifica su observación de las nanopartículas de  $YVO_4$  en forma irregular [53]. Sin embargo, en el reporte por Jia *et al.*, se entiende que los factores expuestos en la sección de AFM son los responsables de la morfología [12]. Para la muestra obtenida por RES es en general en forma de esferas. Se determino que los resultados obtenidos por esta técnica están en buen acuerdo con los resultados de morfología AFM en la sección 3.1. Así mismo, los resultados están en buen acuerdo con lo expuesto por DRX en la sección 3.3.

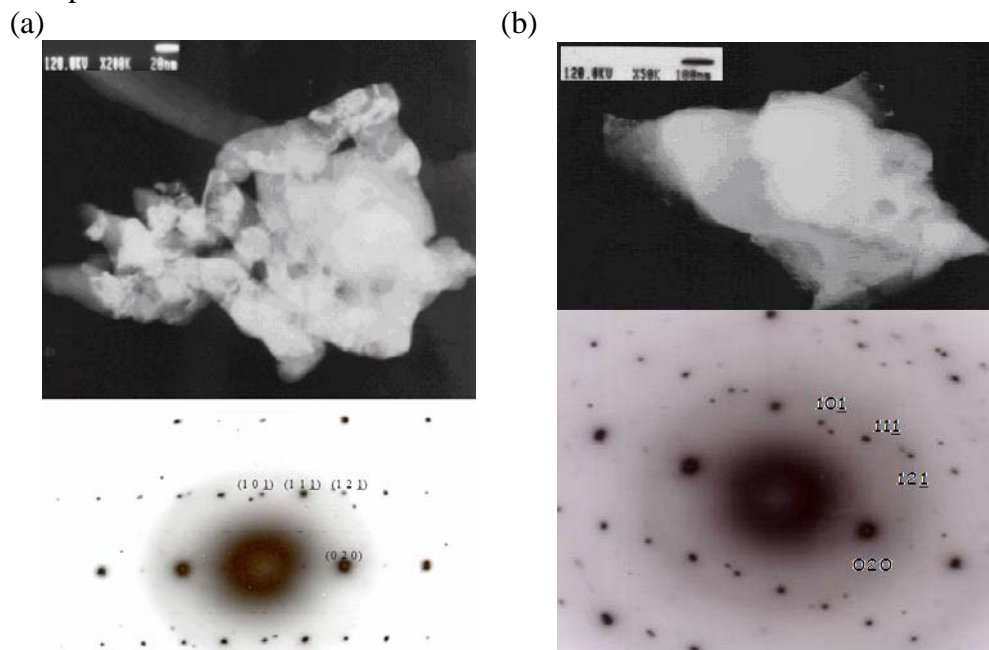


Fig. 3.22. Patrones de difracción indexados y morfología de los cristales del compuesto de  $LaVO_3$  (a) preparado por RES y (b)  $LaVO_3$  preparado por SGPA.

### 3.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, EI-TF.

El espectro infrarrojo IR, es una grafica de intensidad de absorción como función de la frecuencia o el número de onda. Los espectros IR de sólidos son generalmente complejos con bandas que corresponden a vibraciones de grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas [54]. La idea es identificar residuos de los grupos funcionales durante la síntesis de los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  preparados por SGPA. La identificación se realizó por medio del uso de archivos espectrales de referencia [56] y con lo reportado en la literatura. Se ha reportado que en el proceso de

SG se forman intermediarios de hidróxidos metálicos que producen materiales con residuos de grupos hidróxido [14, 56-58].

Las medidas de transmitancia IR fueron hechas con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) Perkin-Elmer PARAGON 5000, que opera en el intervalo de los número de onda de 700 a 4400  $cm^{-1}$  con un límite de detección mejor que 0.1 % T del nivel de ruido en la región espectral de interés. La resolución en número de onda es de 4  $cm^{-1}$ , la velocidad de barrido del espejo móvil del interferómetro de Michelson es de 0.032  $cm/seg$  y el sistema toma 60 *barridos/min*.

### 3.7.1 EI-TF para el compuesto de $YVO_3$ .

La evaluación en el gel (etapa amorfa) mostró bandas en 3500, 3200 y 3075  $cm^{-1}$  debidas a la presencia de  $H_2O$  y grupos  $OH$ ; en 2914 y 2878  $cm^{-1}$  atribuidas al grupo  $-CH_2$ ; en 1646  $cm^{-1}$  al grupo  $NO_3^-$ ; 1440 y 1365  $cm^{-1}$  debidas a los carbonatos  $COO^-$  y una débil señal del grupo  $VO_3^-$  en 942 y 835  $cm^{-1}$  [10].

En el compuesto de  $YVO_4$  aparecen los modos de vibración de los tetraedros  $VO_4^{3-}$  en el intervalo de 780-980  $cm^{-1}$  [59]. Este resultado indica que se ha llegado a la etapa de nanocrystalinidad de la muestra [10]. Además, se presentan señales débiles en el intervalo de 3000-3500 y 1100-1650  $cm^{-1}$  que se atribuyen a  $C-H$ ,  $C-O$ ,  $O-H$  y nitratos como residuos orgánicos después del tratamiento térmico [60].

La Fig. 3.23 muestra el espectro FTIR de los polvos de  $YVO_3$  después de un tratamiento de 850  $^{\circ}C$  durante 30 días. Se observa que la absorción de  $VO_4^{3-}$  llega a ser más intensa en el espectro y las otras absorciones que son más débiles en intensidad casi desaparecen. Este resultado sugiere que esas absorciones son debidas a residuos orgánicos que no alcanzaron a reaccionar. Sin embargo, podemos aún observar algunas bandas que son débiles en 1100 -1650  $cm^{-1}$ , probablemente debidas a que los espectros no fueron tomados in situ absorbiéndose  $H_2O$  y  $CO_2$  de la atmósfera [61].

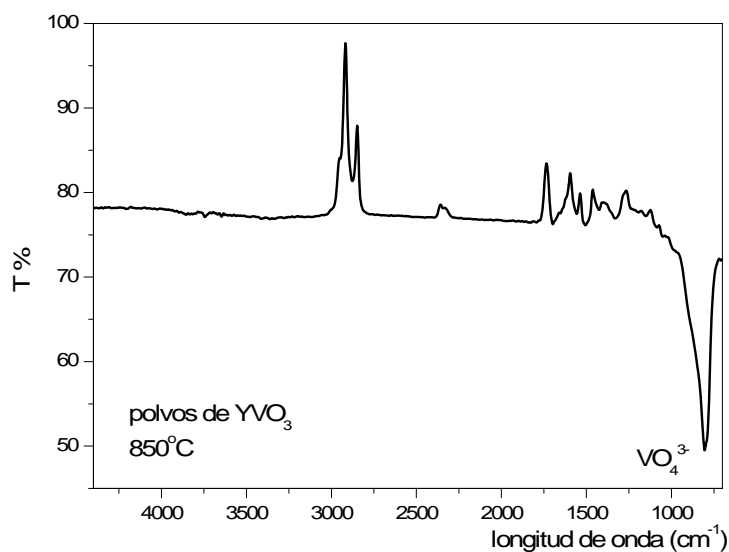


Fig. 3.35. Espectro infrarrojo para los polvos con la composición de  $YVO_4$  después de haberse sometido a un tratamiento térmico de 800  $^{\circ}C$  durante 12 h.

La Tabla 3.7 muestra la comparación de los desplazamientos en  $cm^{-1}$  para los compuestos de  $YVO_4$  e  $YVO_3$ .

Tabla 3.7

Compuesto	$VO_4^{3-}$	$\nu(V-O)$	$\nu(V=O)$
$YVO_4$	823	968	1384
$YVO_3$	811	941	1384

Desplazamientos en el IR del compuesto de Y-V-O en  $cm^{-1}$  obtenido por SGAP.

### 3.7.2 EI-TF para el compuesto de $LaVO_3$ .

La Fig. 3.36 muestra tres espectros FTIR de abajo hacia arriba tenemos: el gel, xerogel a 12 h a 100 °C y los polvos de  $LaVO_4$  sometidos a un tratamiento de 800 °C durante 12 h. La idea de presentar estos tres espectros es mostrar la evolución de los grupos funcionales en tres etapas de la síntesis del compuesto  $LaVO_3$ .

En los espectros se observan tres cambios: el número de onda de las absorciones disminuye gradualmente; el número de bandas disminuye gradualmente y el ancho de las bandas disminuye gradualmente

En la etapa amorfa, gel (a) la banda  $V-O$  no está limitada por la red cristalina, entonces la distancia del enlace  $V-O$  es más grande y no es uniforme. Esto significa que las bandas aparecen en valores menores de números de onda y que las bandas sean más anchas. En el espectro se presentan señales en el intervalo de 2820-3680 y 1140-1800  $cm^{-1}$  que se atribuyen a  $C-H$ ,  $C-O$ ,  $O-H$  y nitratos como residuos orgánicos [56, 59]. En 920  $cm^{-1}$  se observa la vibración de  $O-V-O$ ; en 988  $cm^{-1}$   $\nu(V-O-V)$  y en 1020  $cm^{-1}$  la presencia de  $V_2O_5$ .

En el espectro (b) obtenido para el compuesto de  $YVO_4$ , se observa una banda en la región de 900 y 960  $cm^{-1}$ , esta se debe a la vibración  $V=O$  de los grupos polivanadatos. La banda centrada en 920  $cm^{-1}$  se debe a los modos de vibración  $O-V-O$  de los grupos metavanadato  $(VO_3)_n^{n-1}$  [60]. La banda centrada en 1385  $cm^{-1}$ , se debe a la presencia de grupos  $OH$  que resultan de la absorción de  $H_2O$  y  $La_2O_3$ . Es posible que  $La_2O_3$  sea el causante de la presencia de estos grupos [14]. También se observa una pequeña banda en 1025  $cm^{-1}$  debida a la presencia de  $V_2O_5$ . Las bandas en 771, 809, 880 y 920  $cm^{-1}$  se atribuyen a la formación del compuesto de  $LaVO_4$  [62-68a-b].

Conforme el radio iónico [69] se incrementa gradualmente de  $V^{5+}$  a  $V^{3+}$  (compuesto de  $LaVO_3$ ) la longitud del enlace  $V-O$  se incrementa. Entonces, se observa en el espectro (c) el desplazamiento de los enlaces  $V-O$  hacia valores menores de número de onda. Esto se confirma con el cambio de la longitud del enlace  $V=O$  debido al cambio en la coordinación del ión vanadio [61]. Por otro lado, se observa que la presencia de bandas en el intervalo de 1100-1650  $cm^{-1}$  se deben a absorciones por presencia de agua y  $CO_2$  de la atmósfera [61]. La Tabla 3.8 resume los desplazamientos observados en los compuestos de  $La-V-O$ . Se identificaron las vibraciones de  $VO_3^-$  en 756  $cm^{-1}$ ; las vibraciones asimétricas  $\nu_3(VO_3)$  en 890 y 1040  $cm^{-1}$  y las simétricas  $\nu_1(VO_3)$  en 1086  $cm^{-1}$  [70, 71].

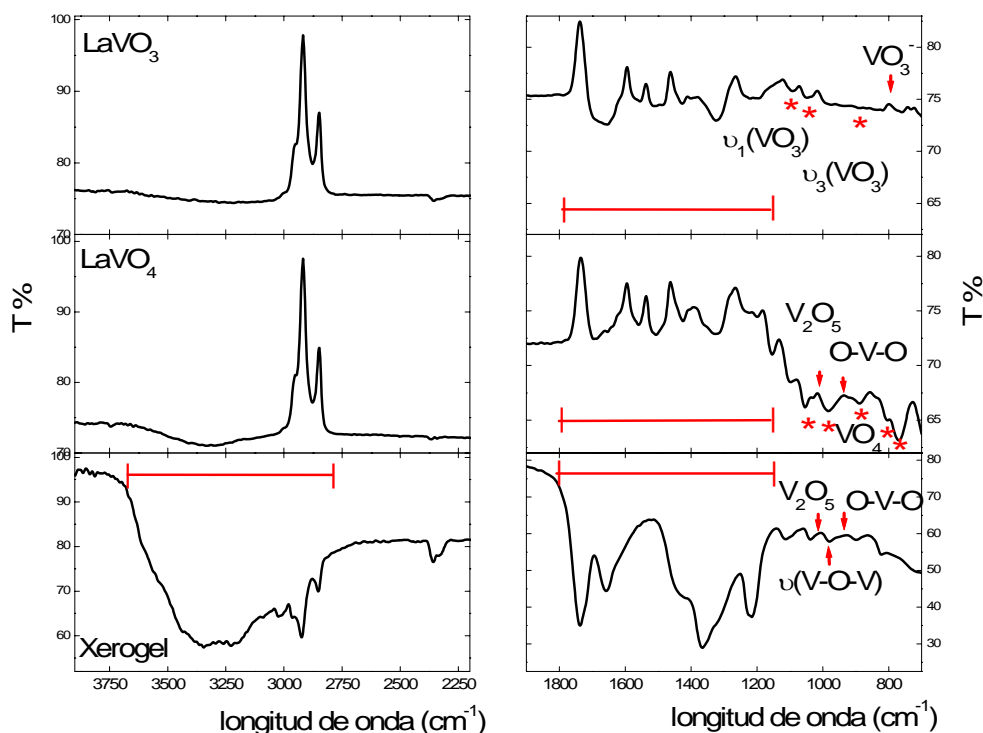


Fig. 3.36. Evolución de los espectros infrarrojo para: (a) gel; (b) los polvos del compuesto de  $LaVO_4$  y (c) polvos del compuesto de  $LaVO_3$

Tabla 3.8

Composición	$VO_4^{3-}$	$\nu(V-O)$	$\nu(V=O)$
$YVO_4$	864	970	1384
$YVO_3$	856	938	1384

Desplazamientos en el IR del compuesto de La-V-O en  $cm^{-1}$  obtenido por SGAP

### 3.8 Conclusiones

- El ruta de SGPA optimizó la síntesis de los vanadatos y la reducción de los tratamientos térmicos  $< 600\text{ }^\circ\text{C}$  en comparación con RES  $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ .
- El agente quelante; la proporción molar AEDT; el valor de  $pH$  (3.4-6.3); la estabilidad de los nitratos (de V, Y y La) y la temperatura de gelificación influyen en la estructura cristalina; morfología de los partículas y granos. La asistencia de las microondas optimiza el tiempo de obtención de las muestras. Por lo que, la ruta SGPA permite obtener muestras policristalinas en  $\sim 24$  h en comparación con RES que requiere de tiempos más prolongados.
- El compuesto de  $YVO_4$  presenta una estructura cristalina tetragonal en contraste con el compuesto de  $LaVO_4$  que presenta una estructura monoclinica (con posibilidad de obtener la fase metaestable tetragonal dependiendo de las condiciones de preparación por SGPA). Estos resultados se comprobaron con los refinamientos de los patrones DRX por el método de Rietveld y están de acuerdo con lo reportado en la literatura.
- La morfología de las partículas en el  $gel-LaVO_4$  obtenida por MFA revela partículas en forma de arroz debido a las razones expuestas en la tercera

conclusión de este apartado. Esta forma de las partículas se mantiene hasta la total cristalización en  $LaVO_4$  evaluada por MET.

- La morfología de los granos evaluada por MEB muestra que la forma de grano es en forma de arroz para el compuesto de  $LaVO_4$  en contraste con el compuesto de  $YVO_4$  que muestra granos con forma casi redondos. Los resultados del tamaño de grano están en la escala de los nanómetros (SGPA) y micrómetros (RES) como es de esperarse. La uniformidad del tamaño y forma del grano obtenida por la ruta de SGPA es muy superior al compararse con los resultados obtenidos para RES.
- Los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  presentan una estructura cristalina ortorrómbica de tipo perovskita. La distorsión es mas evidente en el compuesto de  $YVO_3$  por la rotación de los octaedros  $VO_6$  debido a que el radio iónico de  $Y^{3+}$  es mas pequeño que en  $La^{3+}$ .
- El análisis elemental por DEX esta de acuerdo con la relación estequiométrica 1:1:4 para los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  y una relación 1:1:3 para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ .
- El análisis por IR mostró bandas relacionadas con  $VO_4^{3-}$  a la formación del compuesto  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . Se observa la presencia de residuos orgánicos en los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ .

### 3.9 Referencias.

- [1] G. Binning, H. Rohrer., The Scanning Tunnelling Microscope. *Scientific American* 1985, **253**, 50-56.
- [2] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber., Atomic Force Microscope. *Physical Review* 1986, **56**, 930-933.
- [3] R. B. Leane., WinSPM DPS, version 2.00. Jeol Ltd. 1989-2002.
- [4] K. Byrappa, C. K. Chandashekar, B. Basavalingu, K. M. Lokanatha Rai, S. Ananda, M. Yoshimura., *J. Cryst. Growth*, 2007, **306**, 94-101.
- [5] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y. Lu., *Solid State Commun.* 2002, **124**, 35-38
- [6] H. Y. Xu, H. Wang, Y-Q Meng, H. Yan., *Solid State Commun.* 2004, **130**, 465-468
- [7] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong., *Mater. Chem. Phys.* 2009, **115**, 165-171
- [8] H. Zhang, M. Lu, Z. Xiu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, S. Wang., *Mater Sci. Engineer. B* 2006, **130**, 151-157
- [9] T. Watanabe, W-S Cho, W. L. Suchanek, M. Endo, Y. Ikuma, M. Yoshimura., *Solid State Sciences*, 2001, **3**, 183-188
- [10] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang H. J. Zhang, Y. C. Han., *Chem. Mater*, 2002, **14**, 2224-2231
- [11] M. Yu, J. Lin, Y H. Zhou, M. L. Pang, X. M. Han, S. B. Wang., *Thin Solid Films* 2003, **444**, 245-253.
- [12] C. Jia, L. Sun, L. You, X. Jiang, F. Luo, Y. Pang, C. Yan., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109** 3284-3290
- [13] K. Daimon, W. Min, Y. Hikichi, N. Wada, T. Matsubara, T. Ota., *Chem. Society Jpn.* 2003, **3**, 455-458
- [14] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin., *J. Solid State Chem.* 2004 **177**, 2649-2654
- [15] R. F. Speyer., *Thermal Analysis of Materials*. Marcel Dekker. Inc. USA. 1994.
- [16] R. C. Mackenzie., *Differential Thermal Analysis*. Vol. I and II. Academic Press Inc. London. U. K. 1972.

- [17] P. J. Haines., Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems. Blackie Academic and Professional. London. U. K. 1995.
- [18] M. E. Bown., Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, Chapman and Hall. 1<sup>era</sup> Ed. 1988. Reprinted 1995.
- [19] W. W. Wendlandt., Thermal Analysis. 3<sup>era</sup> Ed. Chemical Analysis. Vol. 19. Wiley Interscience. New York. USA. 1986.
- [20] B. Wunderlich., Thermal Analysis. Academic Press. Boston. USA. 1990.
- [21] J. W. Dodd, K. H. Tonge., Analytical Chemistry by Open Learning Thermal Methods. John Wiley and Sons. New York. 1987.
- [22] R. C. Mackenzie., *Thermochimica Acta* 1984, **73**, 251-306.
- [23] S. Wang, Y. Xu, P. Lu, C. Xu, W. Cao., *Mater. Sci. Eng. B* 2006, **127**, 203-206
- [24] A. I. Fernández, A. Calleja, J. M. Chimenos, M. A. Fernández, X. G. Capdevila, M. Segarra, H. Xuriguera., F. Espiell., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005, **36**, 11-17.
- [25] R. C. Weast, (Ed) "CRC Handbook of Chemistry and Physics. 1<sup>st</sup> Student Edition" B-76 CRC Press. Boca Raton. FL. 1988.
- [26] J. M. Amigó, J. L. Briansó, M. C. Bransó, R. Coy Yll y J. Solans Huguet. Cristalografía. Editorial Rueda, Madrid, 1981.
- [27] W. H. Bragg, W. L. Bragg., X-ray and Crystal Structure. First edition. G. Bell and Sons. London. U. K. Chapter 1. 1914.
- [28] A. K. Cheetham, P. Day., Solid State Chemistry Techniques. Oxford University Press. U. K. 1987.
- [29] W. O. Milligan, L.W. Vernon., *J. Phys. Chem*, 1952, **56** (1), 145-147
- [30] L. Zhu, J. Li, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao., *Nanotechnology*, 2007, **18**, 055604
- [31] S. Erdei, N. M. Rodriguez, F. W. Ainger, W. B. White, D. Ravichandran, L. E. Cross., *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 1, 99-103
- [32] Mcllvried, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in Aid. 1974.
- [33] PCPDFWIN version 2.4 June 2003 Copyright 2003 JCPDS-ICDD.
- [34] H. Seim, H. Fjelvag, B. C. Hauback., *Acta Chem. Scand.* 1998, **52**, 1301.
- [35] S. L. Fleger, J. W. Heckman, Jr; K. L. Klomparens. Scanning and Transmission Electron Microscopy: an Introduction. W. H. Freeman and Company. New York. USA. 1993.
- [36] D. K. Bowen, C. R. Hall., Microscopy of Materials. John Wiley and Sons. New York, USA, 1975.
- [37] A. M. Glauert., Practical methods in electron microscopy. Volume 1. North Holland. Publishing Company. Amsterdam. 1972.
- [38] A. G. Guy., Fundamentos de la ciencias de los materiales. McGraw-Hill. México, 1980.
- [39] J. J. Hren, J. I. Goldstein, D. C. Joy., (comps). Introduction to analytical electron microscopy. Plenum Press. New York. USA. 1979.
- [40] J. W. Edington., Practical electron microscopy in materials science. MacMillan Philips Technical Library, Edinoven. Holland. 1976.
- [41] P. Schols., Carnoy Version 2.0, Laboratory of plant Systematics Katholieke Universiteit Leuven (2001).
- [42] Microcal<sup>TM</sup> Origin ® Version 6.0 Microcal Software, Inc (1991-1999).
- [43] S. Erdei, B. M. Jin, F. W. Ainger, B. Keszei, J. Vandlik, A. Süveges., *J. Cryst. Growth* 1997, **172**, 466-472.
- [44] B. Chalmers., Physical Metallurgy. John Wiley and Sons. New York. USA. 1968.
- [45] F. J. Humphreys, M. Hatherly., Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Second edition. Elsevier Ltd., Oxford, U. K. 2004.
- [46] L. Smart, E. Moore., Solid State Chemistry an Introduction. Second edition Chapman and Hall. London. UK. 1995.
- [47] P. N. Trikalitis, T. V. Bakas, A. C. Moukarita, A. T. Sdoukos, T. Angelidis., P. J. Pomonis., *Appl. Catal. A*, 1998, **167**, 295-308
- [48] G. Dupouy., *Adv. Electr. Electron. Phys.* 1985, **16**, 103-165.
- [49] Berkeley Seismological Laboratory, BSL, earthquake, seismology, research, Earth science, structure, data [EU], en línea, [url: [http:// www.seismo.berkeley.edu/geology/labs/epma/](http://www.seismo.berkeley.edu/geology/labs/epma/)]

emissionkev.htm] consultada el 16 abril del 2006.

- [50] S. Wischnitzer., Introduction to Electron-Microscopy, Pergamon Press, 3<sup>a</sup> edición, New York, USA. 1981.
- [51] K. R. Castleman., Digital image processing, Prentice Hall Inc. Upper Saddle River, NJ, USA. 1996.
- [52] J. M. Cowley., Diffraction physics, North Holland, Publishing Company. Amsterdam, 1970.
- [53] J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, F. C. J. M. Van Veggel., *Langmuir*, 2005, **21**, 7003-7008.
- [54] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. Análisis Instrumental. Prentice Hall España, 2001.
- [55] Spectrum version 5.0.1 2003 Copyright © Perkin Elmer Instruments LLC. 2002
- [56] C. B. Rodella, R. W. A Franco, C. J. Magon, J. P. Donoso, L. A. O. Nunes, M. J. Saeki, M. A. Aegerter, V. Sargentelli, A. O. Florentino., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2002, **25**, 75-82 .
- [57] J. Chen, F. Guo, N. Zhuang, J. Lan, X. Hu, S. Gao., *J. Cryst. Growth*, 2002, **243**, 450-455
- [58] L. Kovács, S. Erdei, R. Capelletti., *Solid State Commun.* 1999, **111**, 95-99
- [59] I. L. Botto, M. B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli., *Mater. Chem. Phys.* 1997, **50**, 267.
- [60] C. B. Rodella, R. W. A Franco, C. J. Magon, J. P. Donoso, L. A. O. Nunes, M. J. Saeki, M. A. Aegerter, V. Sargentelli, A. O. Florentino., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2002, **25**, 83-88.
- [61] V. Dimitrov., *J. Non-Cryst. Solids* 1995, **192/193**, 183.
- [62] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito., *J. Alloys Compd*, 2007, **427**, 219-222
- [63] E. Antic-Fidancev, J. Hölsa, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher., *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991, **3**, 6829-6843
- [64] J. W. Stouwdam., Lanthanide-Doped Nanoparticles as the Active Optical medium in Polymer-based Devices. Ph D Thesis. Universiteit Twente 2004
- [65] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **205**, 295-304
- [66] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**, 2117-2127
- [67] Z. M. Fang, Q. H. Hong, Z. H. Zhou, S. J. Dai, W. Z. Weng, H. L. Wan., *Catal. Lett.* 1999, **61**, 39-44
- [68a] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Appl. Catal. A: General* 2003, **241**, 341-348; [b] S. Varma, B. N. Wani, A. Sathyamoorthy, N. M. Gupta., *J. Phys. Chem. Solids* 2004, **65**, 1291-1296
- [69] L. M. Feng, L. Q. Jiang, M. Zhu, H. B. Liu, X. Zhou, C. H. Li., *J. Phys. Chem. Solids* 2008, **69**, 967-974
- [70] R. L. Frost, J. Cejka, M. L. Weier, W. Martens, D. A. Henry., *Vibrational Spectroscopy* 2005, **39**, 131-138
- [71] Z. X. Shen, C. W. Ong, S. H. Tang, M. H. Kuok., *Phys. Rev. B.* 1994, **49**, 2, 1433-1436



# Espectroscopia de Rayos-X

En este capítulo se esboza el dispositivo experimental: algunos parámetros del anillo de almacenamiento y la línea 8.0.1. Se describe sin entrar en detalles, el espectrómetro (soft x-ray spectrometer, SXS) que es montado en el círculo de Rowland y el espectrómetro montado en un equipo de campo plano que consta de rejillas VLS (varied line spacing) cuyo detector es un CCD (dispositivo de carga acoplado). Se introducen dos configuraciones para diferenciar el primer espectrómetro del otro; la primera configuración es despolarizada (detección a ángulo rasante  $2^\circ$ ) y la segunda configuración es polarizada (detección a  $90^\circ$ ). Así mismo se presentan los resultados por absorción y emisión de rayos-X blandos en la orilla  $L_{2,3}$  en el ión de vanadio; primero para los compuesto que exhiben una valencia 5+ y posteriormente los que presentan una valencia 3+. En los compuestos con valencia 5+ se muestran: el proceso de decaimiento de tipo Coster-Kronig y los efectos de transferencia de carga, mientras que en los compuestos con valencia 3+ se identifican las transiciones  $d \rightarrow d$  acompañadas de los efectos de transferencia de carga.

## 4.1 Dispositivo Experimental.

El dispositivo experimental consta de: la fuente de radiación sincrotrón y la línea. Esta última la simplificaremos por: el ondulator; el sistema óptico, la cámara donde se montan las muestras y el sistema de detección (espectrómetro).

### 4.1.1 Radiación sincrotrón

Toda carga acelerada emite radiación electromagnética [1]. Un haz de partículas cargadas emite radiación sincrotrón si: a) sigue una trayectoria que no es rectilínea y b) se mueve con velocidades cercanas a la de la luz. La intensidad de la radiación dependerá de la masa de las partículas cargadas. Por esta razón el haz de electrones se considera como una fuente de radiación sincrotrón [2].

En las fuentes de radiación sincrotrón o anillos de almacenamiento se ponen a circular a los electrones y estos permanecen por varias horas a una energía que se mantiene constante sirviendo como una fuente de radiación sincrotrón continua [3]. Consecuentemente hay una emisión continua de fotones. La radiación se extrae del anillo por una región conocida como línea. Los fotones provenientes de la muestra son colectados en sistemas de detección.

La radiación que va a interactuar con la muestra es linealmente polarizada con el vector de campo eléctrico oscilando en el plano horizontal [4]. Con fuentes de radiación sincrotrón se tiene la ventaja de poder sintonizar la energía de los fotones incidentes y esto permite estudiar el comportamiento del compuesto, por ejemplo, en la cercanía de una orilla de absorción específica [5].

### 4.1.2 Anillo de almacenamiento Advanced Light Source (ALS).

El Advanced Light Source (ALS) es una fuente de radiación sincrotrón en forma de anillo. Es operado por el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) de la

Universidad de California [6-8]. Es considerado como una de las primeras fuentes de tercera generación debido a:

- que cuentan con dispositivos de inserción. Uno de estos dispositivos es el ondulator (que se discutirá en la sección 4.2.1).
- El flujo de fotones a través del monocromador es del orden  $10^{13}$  fotones/s centrados en un punto de  $310 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$  [8].

Su diseño fue exclusivamente para la producción de radiación sincrotrón en la región espectral del ultravioleta hasta los rayos-X blandos. Desde el punto de vista energético en este intervalo de energía están comprendidas las energías de amarre de los electrones de las capas internas, de enlace y de valencia de dichos sistemas. De manera que, con estos fotones podemos estudiar su estructura electrónica.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros y los respectivos valores más importantes del anillo de almacenamiento del ALS. Tomado de [8].

Tabla 4.1

Parámetro	Valor
Haz	electrones
Energía del haz	1.0-1.9 GeV
Energía de inyección	1.0-1.5 GeV
Circunferencia	196.8 m
Numero de líneas	12
Tamaño del haz	310 micrómetros horiz. x 16 micrómetros vert.

## 4.2 La línea 8.0.1

La línea 8.0.1 se diseñó para mandar un flujo de fotones monocromatizados en la región de los rayos-X blandos del espectro electromagnético, entre los 70 y 1200 eV [6]. Para su descripción proponemos dividirla en el ondulator, la parte óptica y el sistema de detección véase Fig. 4.1.

### 4.2.1 Ondulator

El ondulator mostrado en la Fig. 4.1 (a) y etiquetado con 1 en la Fig. 4.1 (b), es un arreglo de 89 imanes con una estructura periódica magnética  $\lambda_0$  de 5.0 cm (es decir la distancia en que se repite la polaridad de los imanes) que tiene la finalidad de controlar las oscilaciones pequeñas de los electrones por campos magnéticos de baja intensidad [9] y es donde se producen los fotones. La energía de emisión de los fotones se puede variar al cambiar el espacio de separación entre el arreglo de los imanes. Su papel es muy importante en la selección de la energía del fotón.

### 4.2.2 Óptica

El haz de fotones de entrada se colima través de rendijas de entrada (etiqueta dos y cuatro) y salida (etiqueta 6) y se focaliza hacia el monocromador (SGM spherical-grating monochromator, etiqueta 5) mediante la reflexión en un primer espejo localizado en el

punto 3. El monocromador consta de tres rejillas esféricas de oro y platino que cubren el intervalo de energía de 70 a 1200 eV y que operan a incidencia rasante. La primera rejilla cubre un intervalo de 70-200 eV y consta de 150 líneas/mm (oro); la segunda rejilla cubre de 180-500 eV y consta de 380 líneas/mm (platino) y la tercera rejilla opera de 450-1200 eV y consta de 925 líneas/mm (platino). En nuestro experimento usamos la tercera rejilla.

El espejo de enfocamiento (etiqueta 7, que esta cubierto de oro) tiene el propósito de optimizar el flujo de fotones monocromatizados hacia la muestra. La muestra (con área de 0.5 cm x 0.5 cm y espesor 0.3 cm) se ubica en una cámara en la parte superior de este diagrama. En este punto se localiza el sistema de detección de los fotones provenientes de la muestra que discutiremos en la sección 4.5.

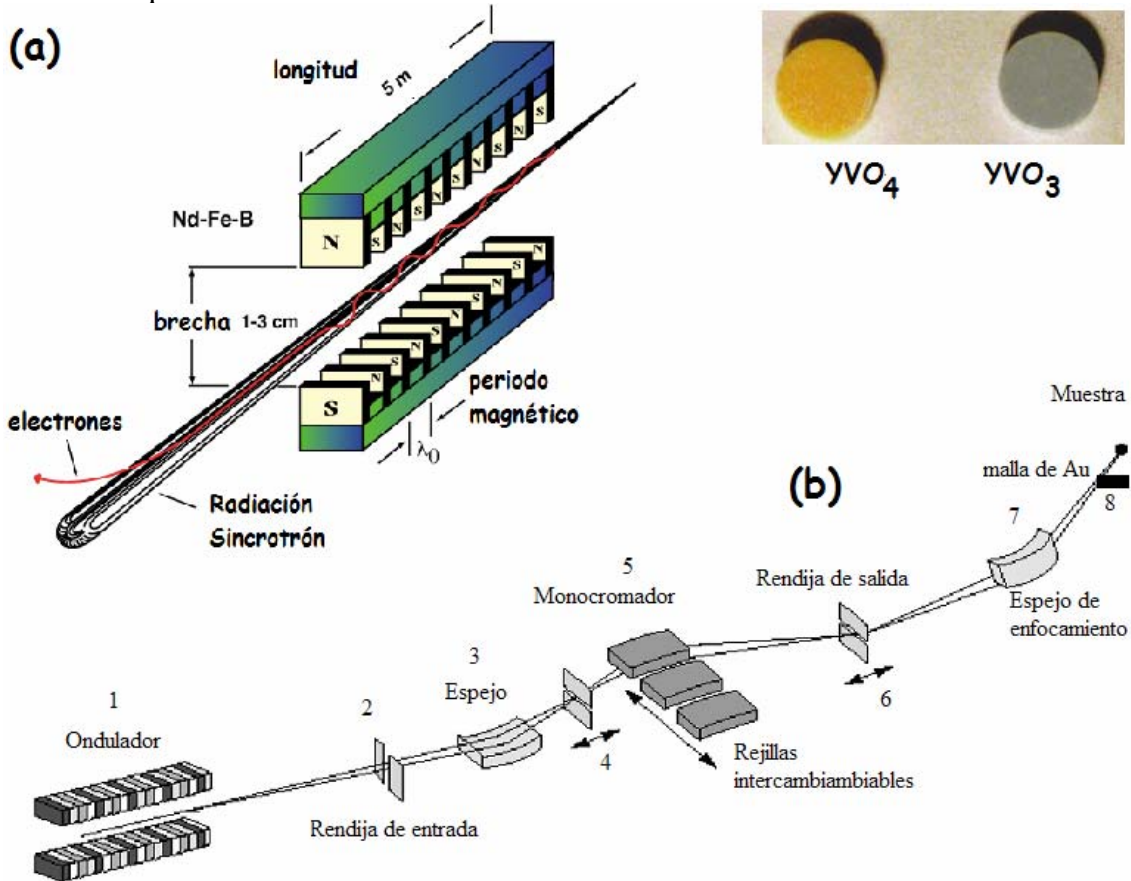


Fig. 4.1. (a) diagrama esquemático del ondulador. (b) diagrama de la línea 8.0.1 en el ALS. La etiqueta 1 indica el ondulator por donde salen los fotones dirigidos hacia la rendija de entrada (2) y el primer espejo (3); donde se colima y se focaliza el haz hacia las rejillas intercambiables (5) que permiten la selección del intervalo de energía. El flujo de fotones monocromatizados va hacia el espejo de enfocamiento (7) antes de incidir sobre la muestra.

### 4.3 Mediciones de XAS y XES

Para obtener el espectro XAS se mide el conjunto total de electrones que se desprenden del compuesto (total electron yield, TEY), en función de un barrido en energía de los fotones de entrada, es decir, se monitorea la corriente total de la muestra  $I_{tot}$  en la cercanía de una orilla de absorción específica. Un espectro TEY es, en principio, proporcional a la sección transversal de absorción de la muestra. Durante este experimento también se monitorea la corriente en una malla de oro (etiqueta 8, Fig. 4.1) que es proporcional al flujo de fotones de entrada (se le conoce como corriente  $I_o$ ).

Para obtener el espectro XES se mide la fluorescencia de rayos-X en la muestra. En este experimento la energía de los fotones de entrada se mantiene fija, ésto es, a partir del espectro de absorción uno selecciona la energía de excitación y se graba el espectro de emisión de la muestra. La información se detecta en el espectrómetro de rayos-X. Para realizar este experimento se emplearon dos espectrómetros uno localizado en la configuración de despolarización y el otro localizado en la configuración de polarización.

#### 4.3.1 Espectrómetro con detección en la configuración de despolarización.

La dependencia de la polarización en los espectros RXES se estudia en términos de las configuraciones polarizadas y despolarizadas. La configuración polarizada es donde el vector de polarización del fotón de entrada es perpendicular al plano de la dispersión y la configuración despolarizada es el caso donde es paralela al plano de dispersión [10], véase la Fig. 4.2.

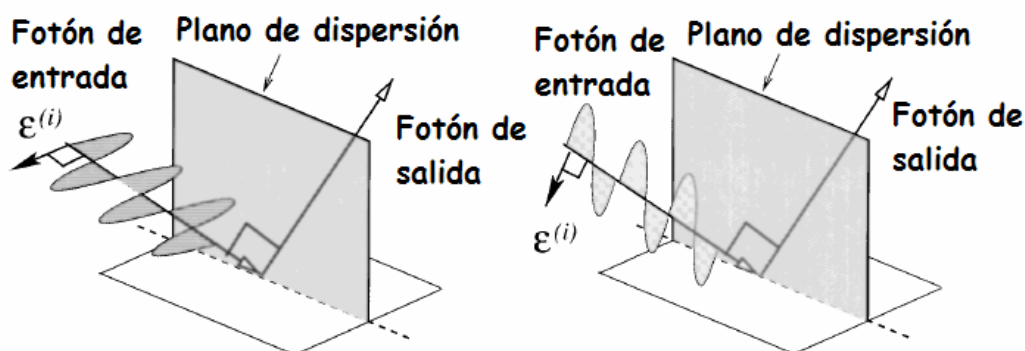


Fig. 4.2. Configuraciones esquemáticas del experimento (a) configuración polarizada: el vector de polarización del fotón de entrada ( $\epsilon^{(i)}$ ) es perpendicular al plano de la dispersión. (b) configuración despolarizada: el vector de polarización del fotón de entrada es paralelo al plano de la dispersión [10].

En la Fig. 4.3 (a) se muestra el espectrómetro de detección en la configuración despolarizada. Este dispositivo está montado sobre una mesa horizontal en el eje de polarización de la radiación incidente y está conectado a la cámara que contiene a la muestra. Para su descripción se propone dividirlo en la cámara; rendija; rejillas y detector, todos estos están montados en un círculo de Rowland, Fig. 4.3 (b).

La muestra se monta en la cámara a través del transportador. La muestra se puede alinear respecto al haz en los tres ejes  $x$ - $y$ - $z$ , así como girar la muestra en  $\theta$ . En la cámara se detecta con un electrómetro la corriente total ( $10^{-8}$  A) que pasa por la muestra y por lo tanto se pueden obtener espectros TEY. La cámara funciona en ultravacío (UHV ultrahigh vacuum,  $10^{-10}$  mbar) y está equipada con bombas: turbomolecular, iónica y de sublimación.

El haz de fotones que proviene de la muestra pasa a través de una rendija (Fig. 4.3 a) que colima el haz hacia las rejillas en ángulo rasante [11]. Las rejillas montadas en una rueda giratoria son cuatro y cubren el intervalo de la energía de fotones entre 40 y 1000 eV. La primera rejilla cubre el intervalo de 40-110 eV y tiene 600 líneas/mm; la segunda rejilla cubre de 90-270 eV y tiene 1500 líneas/mm; la tercera rejilla cubre de 250-680 eV y tiene 600 líneas/mm y la última cubre de 400-1000 eV (1500 líneas/mm): todas ellas son de silicio con una cubierta de oro. En nuestro experimento usamos la tercera rejilla 25-680 eV.

Los fotones dispersados por la rejilla son detectados en una placa microcanal que se mueve a lo largo del círculo de Rowland. El espectrómetro SXS es una placa microcanal (micro channel plate, MCP) de 40 mm de diámetro que posee 512 x 512 *pixeles* y colecta  $10^5$  *fotones/s*. En este detector se obtuvieron espectros para las muestras de  $V_2O_5$ ;  $VF_3$ ; e  $YVO_3$  preparados por SGPA y RES en dos temporadas de tiempo de máquina, diciembre del 2005 y abril 2006.

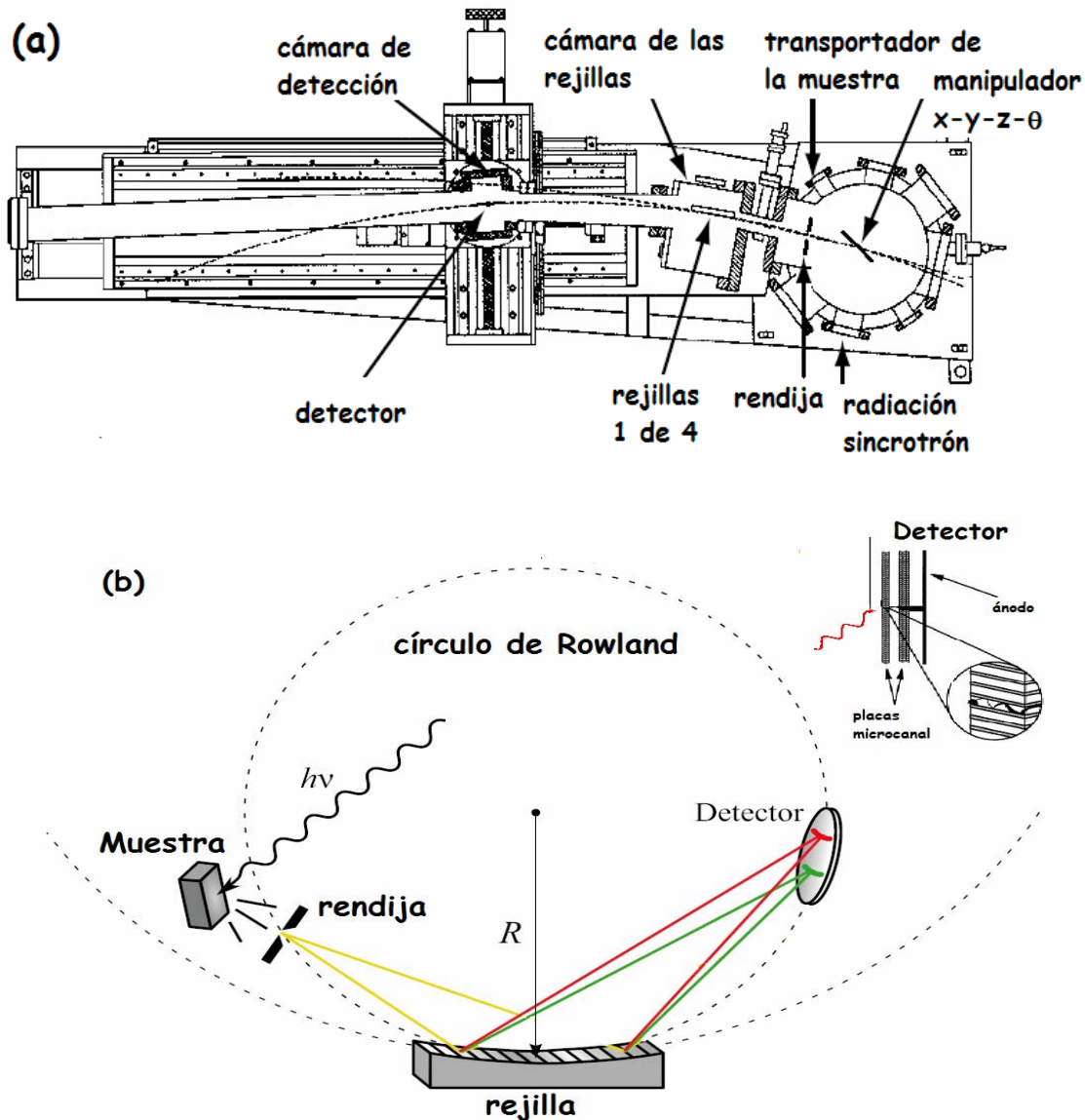


Fig. 4.3. (a) diagrama esquemático del detector montado en el círculo de Rowland. A la derecha de la figura se observa la cámara de ultravacío donde está la muestra. La radiación incidente está en el eje de polarización de la radiación configuración despolariada [12]. (b) La emisión de los fotones pasan a través de una rendija hacia una rejilla y esta se colecta en una cámara de detección que está compuesta de placas microcanal [13].

#### 4.3.2 Espectrómetro con detección en la configuración de polarización.

En la Fig. 4.4 (a) mostramos un diagrama que representa la configuración de polarización y su comparación con la configuración de despolariación. En el esquema (b) se representa a un equipo semejante al propuesto por el grupo de Oliver Fuchs donde el flujo de fotones proveniente de la muestra incide sobre unas rejillas VLS (varied line spacing) [14, 15] que luego se colecta en un detector CCD (dispositivo de carga acoplado) localizado a  $90^\circ$  respecto al eje de polarización [16-20]. Hasta este momento en que se

redacta esta tesis no se cuenta con detalles del detector, pero si de la cámara que contiene a la muestra [21, 22].

El detector CCD es montado en un equipo de campo plano que presenta dos ventajas sobre el espectrómetro SXS montado en un círculo de Rowland. Tiene una alta resolución espacial y una alta eficiencia cuántica en incidencia rasante [23] y está diseñado para adquirir datos de la orilla  $K$  ( $N$  y  $O$ ) y la orilla  $L_{2,3}$  (metales de transición del 3 periodo).

En este detector se obtuvieron datos para el compuesto de  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$ ,  $LaVO_4$ ,  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  fue de  $0.5 eV$ . No se obtuvieron datos para la muestra de  $LaVO_3$  preparado por SGPA debido a una contaminación de la muestra por  $Ti$  metálico. Los datos se colectaron en marzo de 2007.

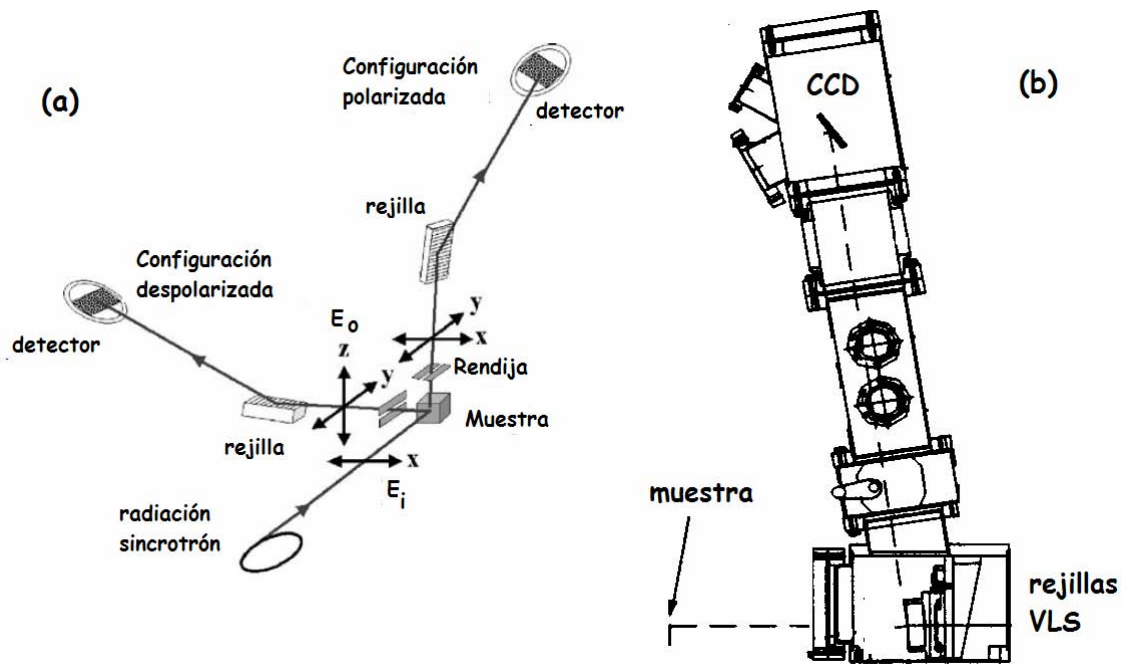


Fig. 4.4. (a) diagrama esquemático de las configuraciones despolariada para un detector MPC montado en un anillo de Rowland y polarizada para un detector CCD montado en un campo plano [16-18]. (b) La emisión de los fotones pasan a través de una rendija hacia una rejilla VLS y está se colecta en un CCD [20].

### 4.3.3 Calibración

El proceso de calibración de los espectros TEY se realizó tomando los valores de los picos más representativos de nuestro espectro TEY del compuesto de  $V_2O_5$ , luego se compararon con los valores de los picos en el espectro TEY reportado por S. Shin *et al* [24]. Los valores de la pendiente y la ordenada al origen de este ajuste permitieron la calibración de las energías de los espectros TEY de los demás compuestos.

Los espectros de emisión del compuesto de  $V_2O_5$  se calibraron con la pendiente y ordenada al origen generados por el ajuste de los valores en el máximo de la emisión elástica en los espectros de emisión. Este proceso se realizó para cada compuesto por separado. En la Fig. 4.5 mostramos un espectro TEY en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenido en el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. La etiqueta (a) en TEY es la energía de excitación en el máximo de la orilla  $L_2$  y en emisión corresponde a la emisión elástica. En XES mostramos un espectro de emisión en la configuración de polarización (línea continua) y un espectro de emisión adquirido en la configuración de despolariación.

Estos resultados muestran que un observador a  $90^\circ$  ve un incremento en la intensidad de la emisión elástica. Los espectros de emisión tomados en la configuración de polarización permiten seguir la evolución de la emisión elástica. En estos espectros se observa un pico centrado en  $518.6 \text{ eV}$  que se alinea con el pico de la orilla  $L_3$  en TEY. Este pico corresponde a un proceso de decaimiento de tipo Coster-Kronig, su evolución en emisión se presenta en este capítulo y en los siguientes capítulos 5 y 6 se realiza su interpretación. La emisión normal esta centrado en  $511.15 \text{ eV}$ .

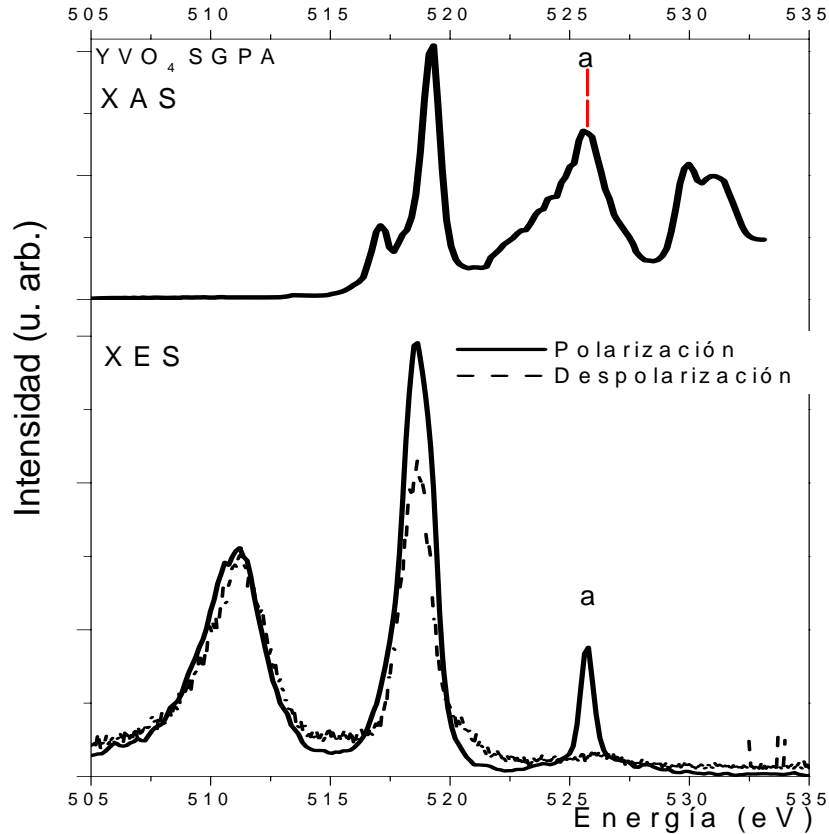


Fig. 4.5. (a) espectro TEY (XAS) que muestra la energía de excitación en  $525.7 \text{ eV}$  (etiqueta a) para mostrar los espectros de emisión adquiridos en la configuración despolarizada (línea punteada) y la configuración polarizada. Se observa como la detección a  $90^\circ$  permite la identificación de la emisión elástica (etiqueta a).

#### 4.4 Espectros de absorción y emisión ( $V_2O_5$ , $YVO_4$ y $LaVO_4$ )

A continuación se presentan los espectros TEY en la orilla  $L_{2,3}$  del ión vanadio en el intervalo de  $512.1$  a  $519.8 \text{ eV}$  [5] obtenidos en los compuestos de  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . Estos compuestos presentan una valencia  $V^{5+}$  con una configuración electrónica ( $d^0$ ).

En las figuras 4.6-4.15 se presenta en la parte superior el espectro TEY para los compuestos  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . Los espectros están divididos en tres regiones:

- La orilla  $L_3$  de  $V$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) esta comprendida de  $502.5$  a  $521.4 \text{ eV}$ .
- La orilla  $L_2$  ( $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ) cubre el intervalo de  $521.40 \text{ eV}$  a  $529.0 \text{ eV}$ .
- La última región de  $529.0$  a  $570.0 \text{ eV}$  es la que corresponde a la orilla  $K$  de oxígeno.



Las etiquetas que están sobre los umbrales son las energías de excitación para obtener los espectros XES que se muestran en la parte inferior de estas figuras. La intensidad en emisión se normalizó respecto al valor de la corriente de la malla de oro  $I_0$ .

En los espectros XES se observa la evolución del pico elástico que está alineado con la energía de excitación en el espectro TEY. En cada espectro se puede apreciar la evolución de la banda de valencia que es una curva muy pronunciada que antecede al pico elástico. Esta banda está dividida para su estudio en:

- La banda  $L_\alpha$  de V ( $3d4s \rightarrow 2p_{3/2}$ ) de 502.0 a 515.0 eV.
- La banda  $L_\beta$  de V ( $3d4s \rightarrow 2p_{1/2}$ ) que va de 510.0 a 522.0 eV.
- La contribución de la orilla  $K_\alpha$  de oxígeno va de 520.0 a 526.0 eV.

Las figuras 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15 se muestran los espectros XES obtenidos en la orilla K de oxígeno tal como se etiqueta en el espectro TEY (arriba) para los compuestos de  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ .

#### 4.4.1 Espectro de absorción y de emisión del $V_2O_5$ .

La comparación entre el espectro TEY obtenido para el compuesto de  $V_2O_5$  (Fig. 4.6) y los vanadatos muestra el desdoblamiento en la orilla  $L_3$  debido a efectos del campo cristalino y las “jorobas” son debidas a la presencia de los estados de transferencia de carga. En la orilla  $L_2$  se observa una estructura más ensanchada respecto a la orilla  $L_3$ . Estas diferencias son analizadas con el cálculo multiplete en el capítulo 5. El máximo en  $L_3$  ( $2p_{3/2}$ ) está localizado en 518.71 eV mientras que el máximo en  $L_2$  ( $2p_{1/2}$ ) está localizado en 525.47 eV. La separación entre estos estados es de 6.76 eV.

El compuesto de  $V_2O_5$  es nuestro referente y los resultados TEY están de acuerdo con los resultados TEY reportados por M. Abbate [25, 26]; M. G. Brik *et al.* [27] y D. S. Su *et al.* [28]. Por otro lado, estos resultados se contrastaron con el análisis de pérdida de energía (por su acrónimo en inglés electron energy loss spectroscopy, EELS) encontrándose un buen acuerdo con lo reportado en la literatura [29-32]. La orilla K de oxígeno se reproduce en buen acuerdo tal como se reporta en la literatura [33, 36].

En los espectros de emisión se muestra la evolución de la emisión elástica (alineada con las etiquetas en el espectro TEY), así como la emisión normal (línea punteada). En medio de la emisión elástica y emisión normal están varios picos que corresponden a la emisión inelástica, estos resultados se presentan en el capítulo 6.

#### 4.4.2 Espectro de absorción y de emisión del $YVO_4$ RES y SGPA.

La comparación de los espectros TEY obtenidos en las muestras de  $YVO_4$  preparados por RES (Fig. 4.8) y SGPA (Fig. 4.10) mostraron el mismo perfil en la orilla  $L_3$  con un desdoblamiento debido a los efectos de campo cristalino. Estos efectos serán discutidos en el capítulo 5. El perfil en la orilla  $L_2$  es también muy semejante en ambos espectros, aunque en la muestra  $YVO_4$ -RES el ensanchamiento es un 18 % mayor que en la muestra  $YVO_4$ -SGPA, este efecto se interpreta en los capítulos 5 y 6. Además, se puede observar en el espectro TEY-SGPA un conjunto de “jorobas” desde el inicio de la orilla  $L_2$  hasta el máximo en  $L_2$  (etiquetas g - p) debidas a la presencia de los estados de transferencia de carga. Estos resultados serán discutidos en el capítulo 5. Por el ensanchamiento de esta



región es difícil observar el efecto que produce el campo cristalino en el desdoblamiento de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Este ensanchamiento está relacionado con la dinámica de relajación electrónica y será discutida en el capítulo 6.

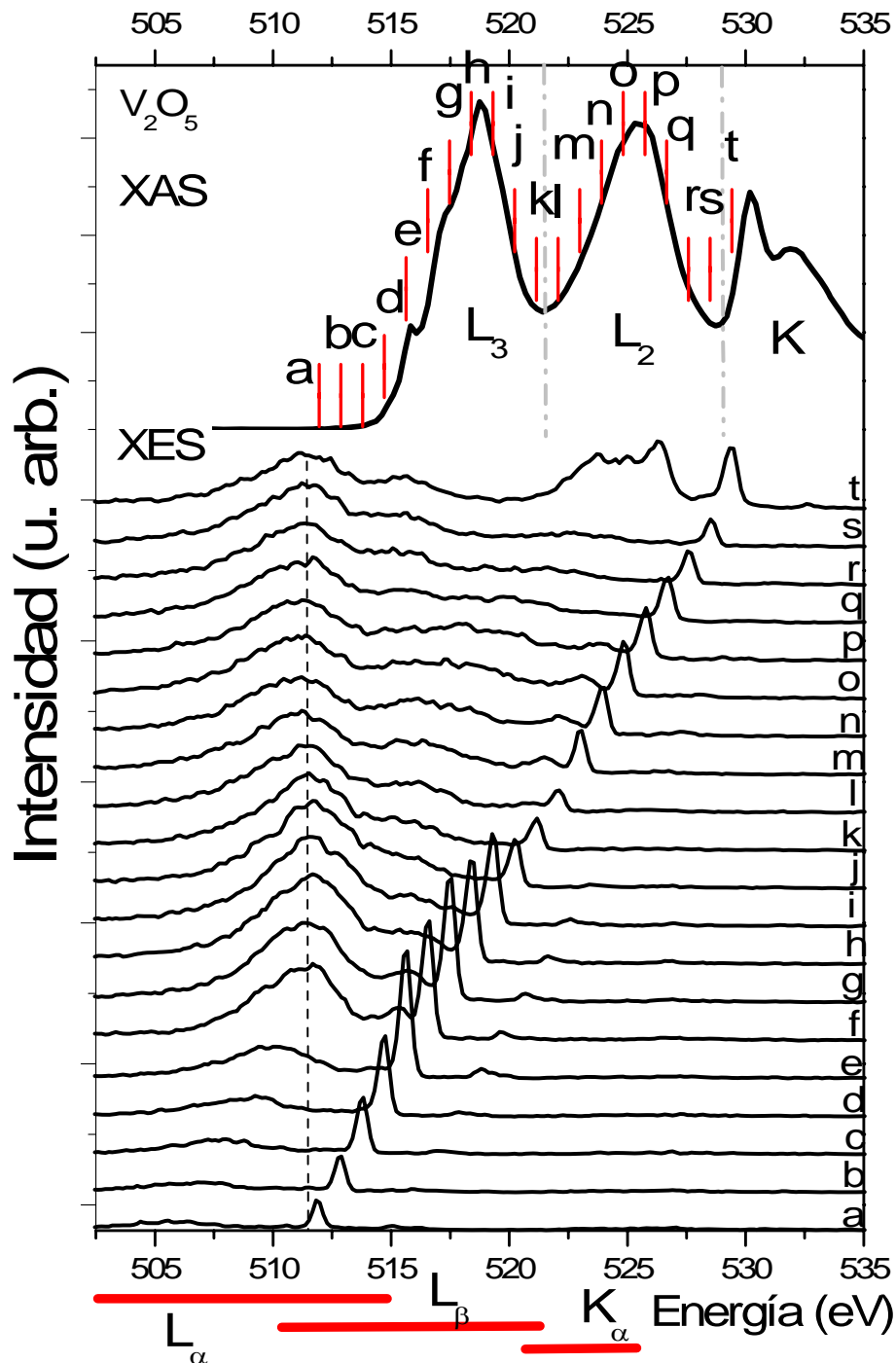


Fig. 4.6. Espectro TEY para la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio en el compuesto de  $V_2O_5$  (XAS). En la parte inferior se muestran los espectros de emisión (XES) para la orilla  $L_{\alpha\beta}$  y  $K_{\alpha}$  de oxígeno. La línea punteada es la emisión normal localizada en 511.5 eV.

Los espectros XES obtenidos en la orilla  $L_{2,3}$  para  $YVO_4$  preparado por RES (Fig. 4.8) y SGPA (Fig. 4.10) muestran la evolución de la emisión elástica que está alineada respecto a las etiquetas en el espectro TEY. Estos resultados muestran que la intensidad de la emisión elástica se va incrementando gradualmente conforme nos vamos aproximando al máximo de la orilla  $L_3$ . La máxima intensidad se observa cuando se excita en 520.22 eV

(etiqueta g) justo en el inicio de la emisión de los estados en la banda  $L_\beta$ . Nuevamente se observa que la emisión elástica (etiquetas h-l) se va incrementando a medida que nos aproximamos al máximo de la orilla  $L_2$ .

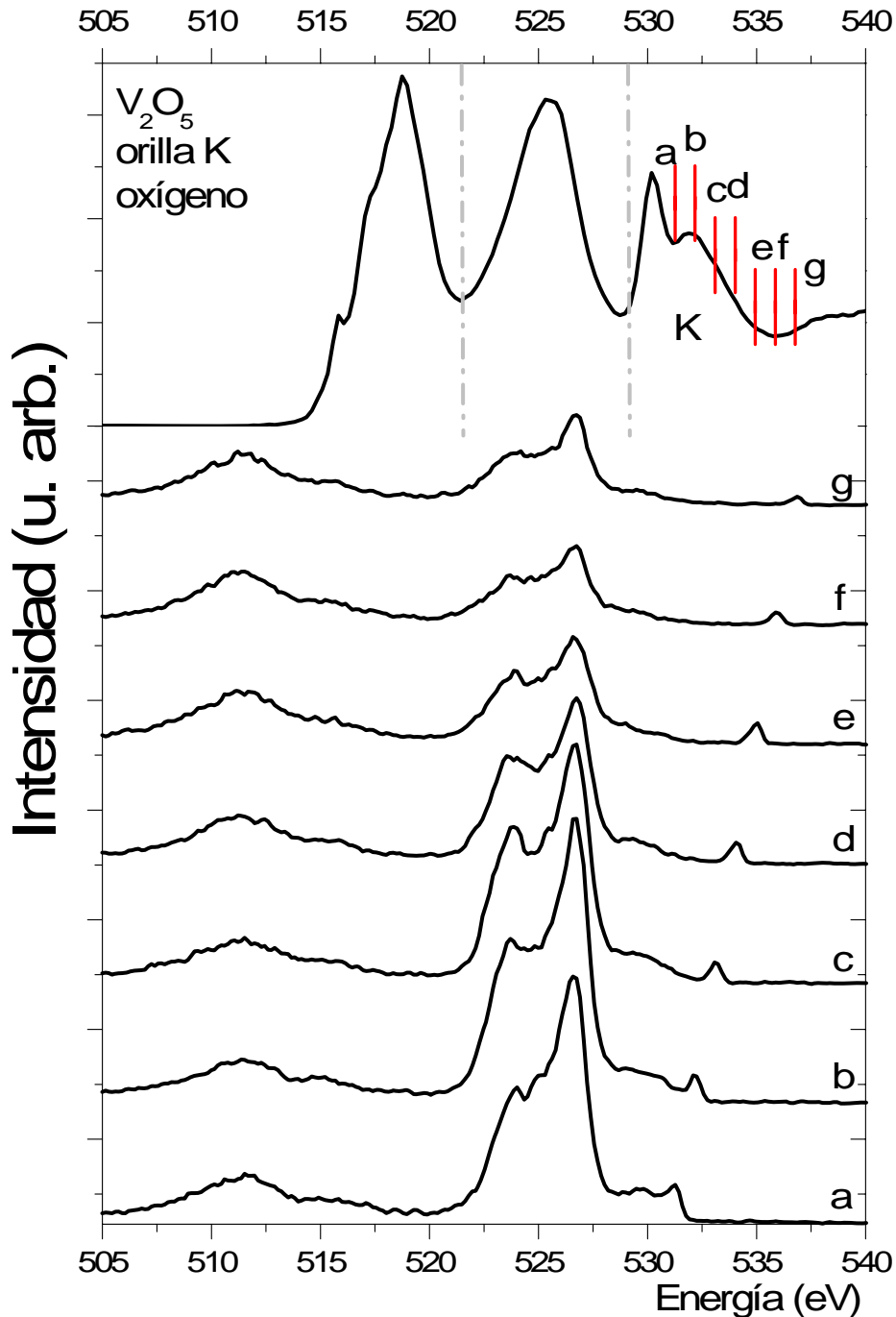


Fig. 4.7. Espectro TEY para la orilla  $K$  de oxígeno en el compuesto de  $V_2O_5$  (arriba). En la parte inferior se muestran los espectros de emisión para la orilla  $K_\alpha$  de oxígeno.

La proporción de la intensidad de la emisión elástica en la orilla  $L_3$  es 4:1 respecto a  $L_2$ . Así mismo, se observa que la banda  $L_\beta$  se comienza a desdoblar (espectro con etiqueta h) en una estructura de doblete muy definida (espectro con etiqueta o) y alcanza su máximo en el espectro “p” que corresponde a la energía de excitación en el máximo de la orilla  $L_2$ . Es en este espectro donde se observa un “alineamiento” del pico  $L_\beta$  con el pico elástico que corresponde a la orilla  $L_3$  en el espectro TEY, véase línea punteada centrada en 519.2 eV. Este comportamiento está relacionado con el proceso de relajación electrónica de tipo

Coster-Kronig y será discutido en el capítulo 6. Por otro lado, la contribución de la emisión normal se sigue a través de una línea punteada centrada en  $\sim 511.7 \text{ eV}$ .

En las figuras 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15, 4.17 se muestran los espectros de emisión tomados en la región de oxígeno. Estos resultados permitirán determinar el valor de la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción y se presentarán en el capítulo 6.

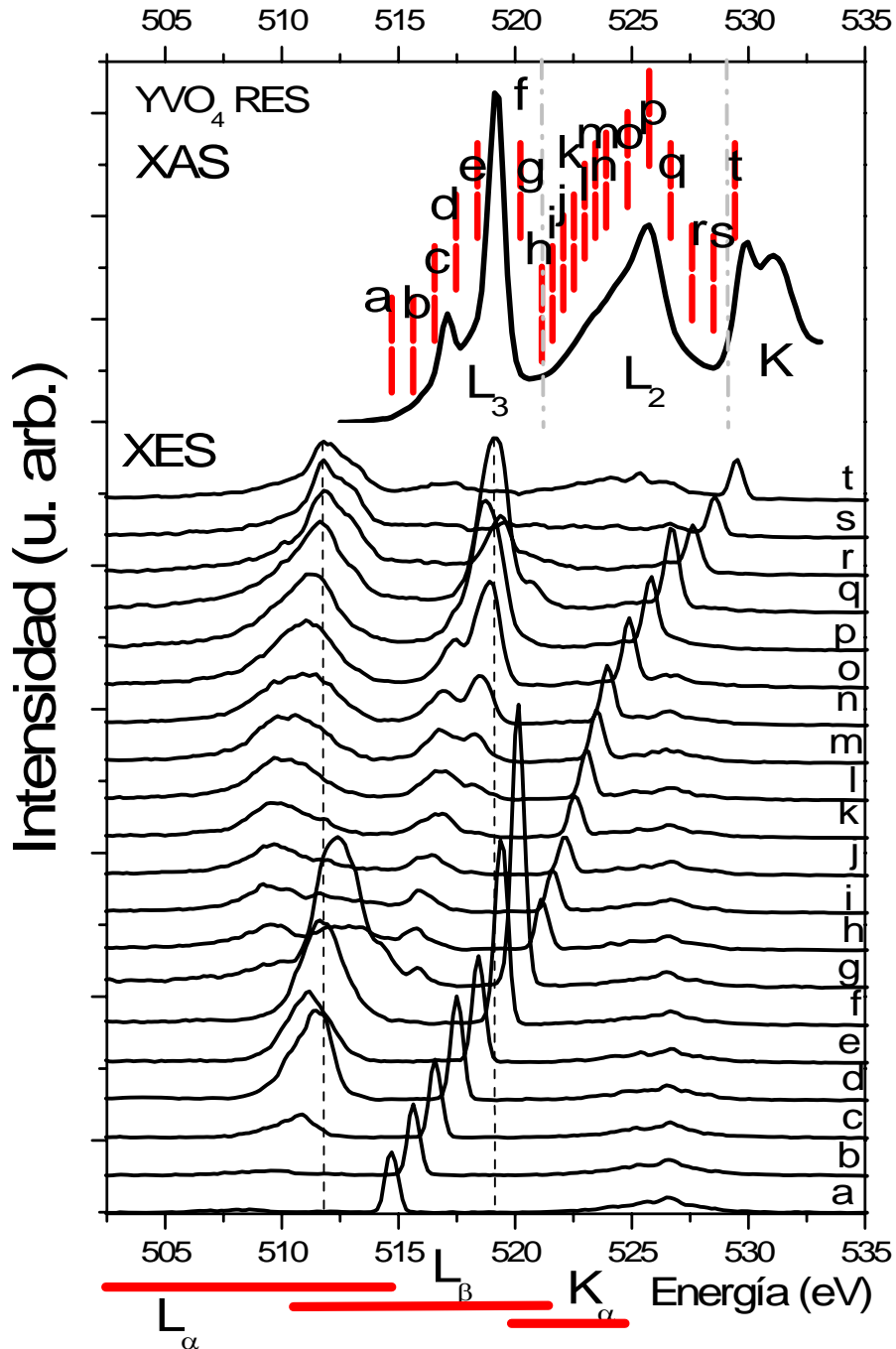


Fig. 4.8. Espectro TEY para la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio y  $K$  para oxígeno en el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES (XAS). En la parte inferior se presentan los espectros de emisión (XES) para la orilla  $L_{\alpha, \beta}$  y  $K_{\alpha}$  de oxígeno. La línea punteada centrada en  $519.2 \text{ eV}$  es el alineamiento del pico Coster-Kronig con el pico de emisión tomado en la orilla  $L_3$  y la línea punteada centrada en  $511.7 \text{ eV}$  es la emisión normal.

#### 4.4.3 Espectro de absorción y de emisión del $LaVO_4$ RES y SGPA.

Los espectros TEY que se presentan en las figuras 4.12 y 4.14 para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES y SGPA presentan en general un perfil similar al observado en el compuesto de  $YVO_4$ . En la orilla  $L_3$  se vuelve a observar la presencia de un desdoblamiento debida a los efectos del campo cristalino. En la orilla  $L_2$  se aprecia un ensanchamiento que es aproximadamente tres veces mayor que en la orilla  $L_3$ . Este ensanchamiento influye al disminuir un 0.01% la intensidad del máximo de la orilla  $L_2$  respecto al máximo de la orilla  $L_2$  observada en el compuesto de  $YVO_4$ . Esta diferencia se interpretará en el cálculo descrito en el capítulo 6.

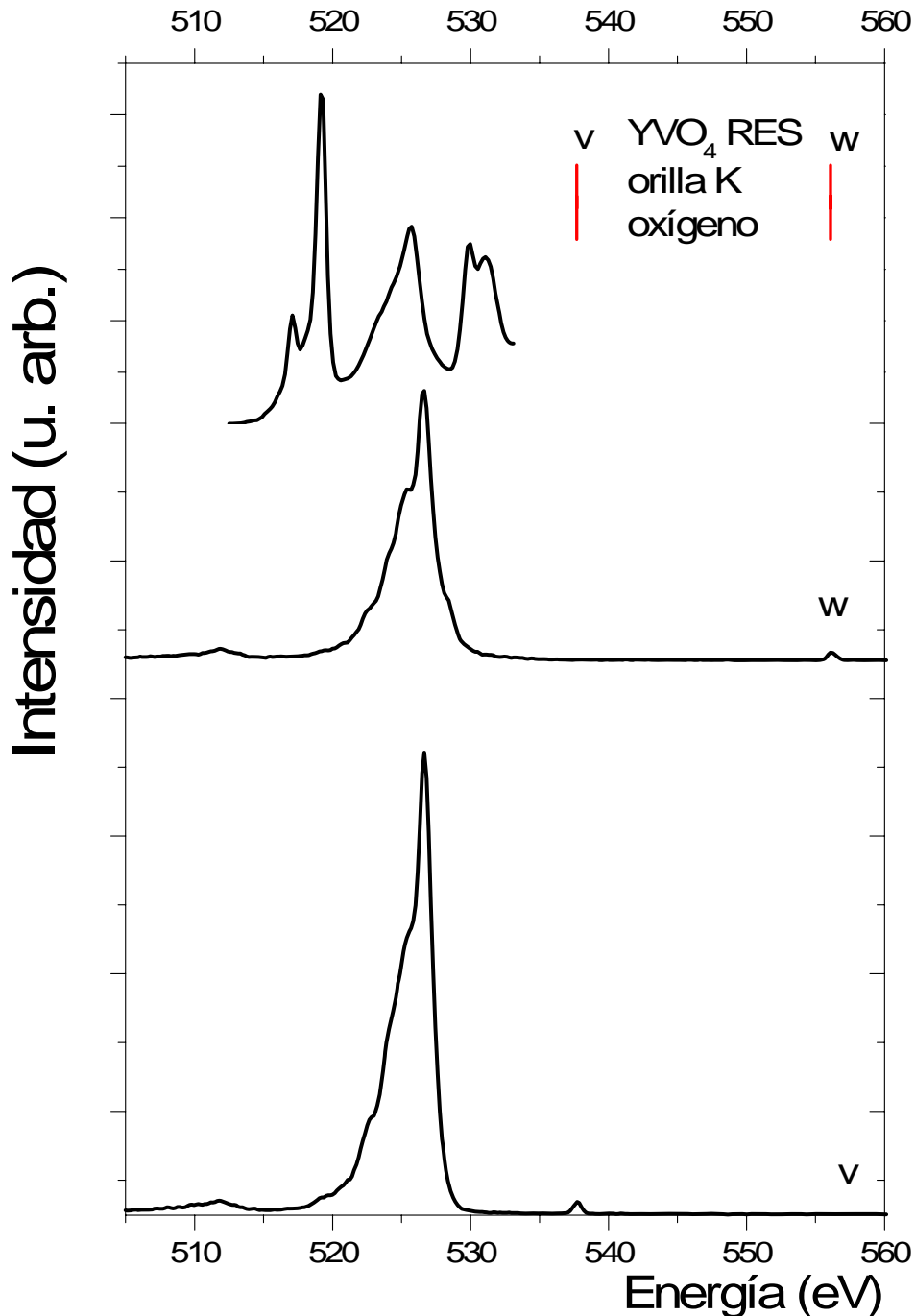


Fig. 4.9. Espectro TEY etiquetado en la orilla  $K$  de oxígeno en el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES (arriba). En la parte inferior se presentan los espectros de emisión para la orilla  $K_\alpha$  de oxígeno.

Al compararse el espectro TEY del compuesto de  $LaVO_4$  con el resultado EELS reportado por L. F. Kourkoutis *et al.* [37] (en fase monoclinica) se encontró buen acuerdo.

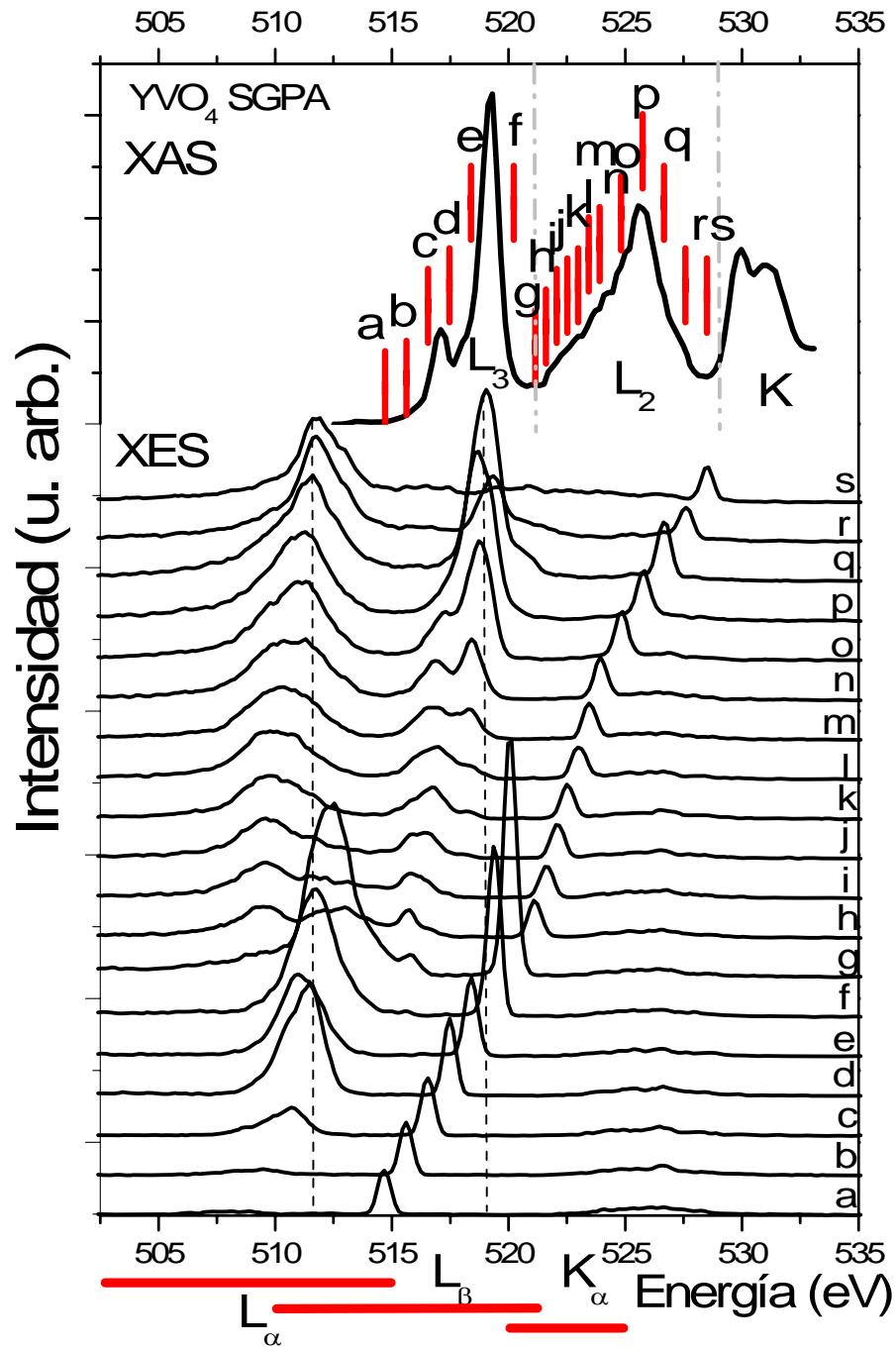


Fig. 4.10. Espectro TEY para la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio y  $K$  para oxígeno en el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA (XAS). Espectros de emisión (XES) para la orilla  $L_{\alpha, \beta}$  y  $K_{\alpha}$  de oxígeno. La línea punteada centrada en  $519.2 \text{ eV}$  es el alineamiento del pico Coster-Kronig con el pico de emisión tomado en la orilla  $L_3$  y la línea punteada centrada en  $511.7 \text{ eV}$  es la emisión normal.

Aún no se ha reportado en la literatura espectros TEY para el compuesto de  $YVO_4$ , así mismo, no se han reportado resultados EELS. Recordemos que  $YVO_4$  exhibe una estructura cristalina tetragonal y  $LaVO_4$  una estructura cristalina monoclinica. Por lo que,

hasta este apartado el perfil TEY no se ha visto influenciado por las diferencias entre las estructuras cristalinas que presentan los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ .

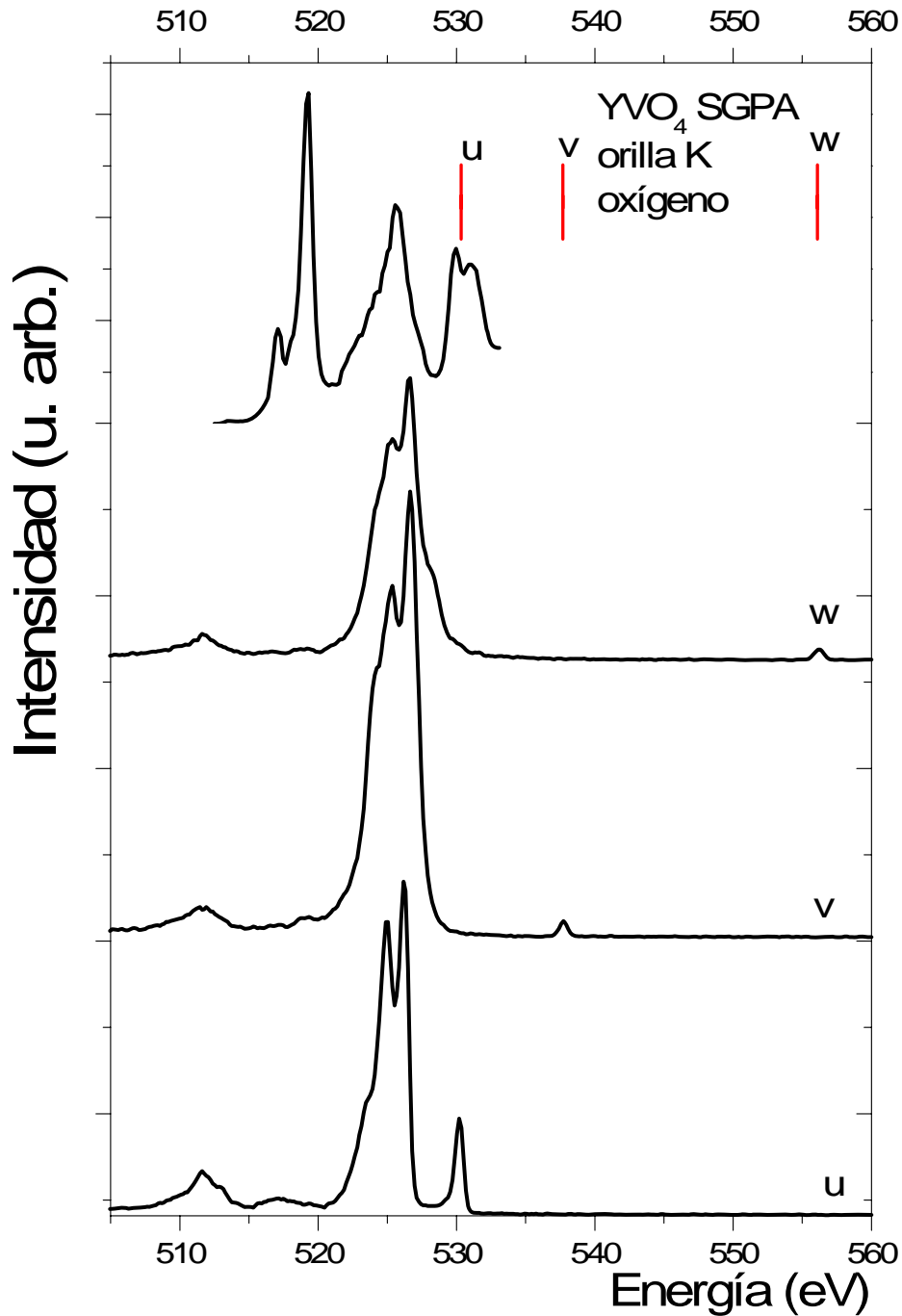


Fig. 4.11. Espectro TEY para la orilla  $K$  de oxígeno en el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA (arriba). Evolución de los espectros de emisión para la  $K_{\alpha}$  de oxígeno.

Los espectros XES mostrados en las figuras 4.12 y 4.14 muestran como se va incrementando la intensidad de la emisión elástica conforme nos vamos aproximando al máximo de la orilla  $L_3$  (etiqueta c en RES e i en SGPA) y  $L_2$  (etiqueta g en RES y etiqueta w en SGPA). En los espectros de emisión obtenidos en la muestra preparada por SGPA se puede observar nuevamente la aparición de una estructura de doblete en la banda  $L_{\beta}$  a partir del espectro “r”. Conforme nos vamos aproximando al máximo de la orilla  $L_2$  en TEY (etiqueta w) la intensidad de esta banda se alinea respecto a la orilla  $L_3$  en el espectro TEY. Este fenómeno como lo hemos comentado está relacionado a un proceso de

relajación electrónica de tipo Coster-Kronig que se abordará en el capítulo 6. Este fenómeno se puede seguir a través de la línea punteada centrada en 518.8 eV en los espectros XES obtenidos en el compuesto preparado por RES. La línea centrada en 511.5 eV corresponde a la emisión normal.

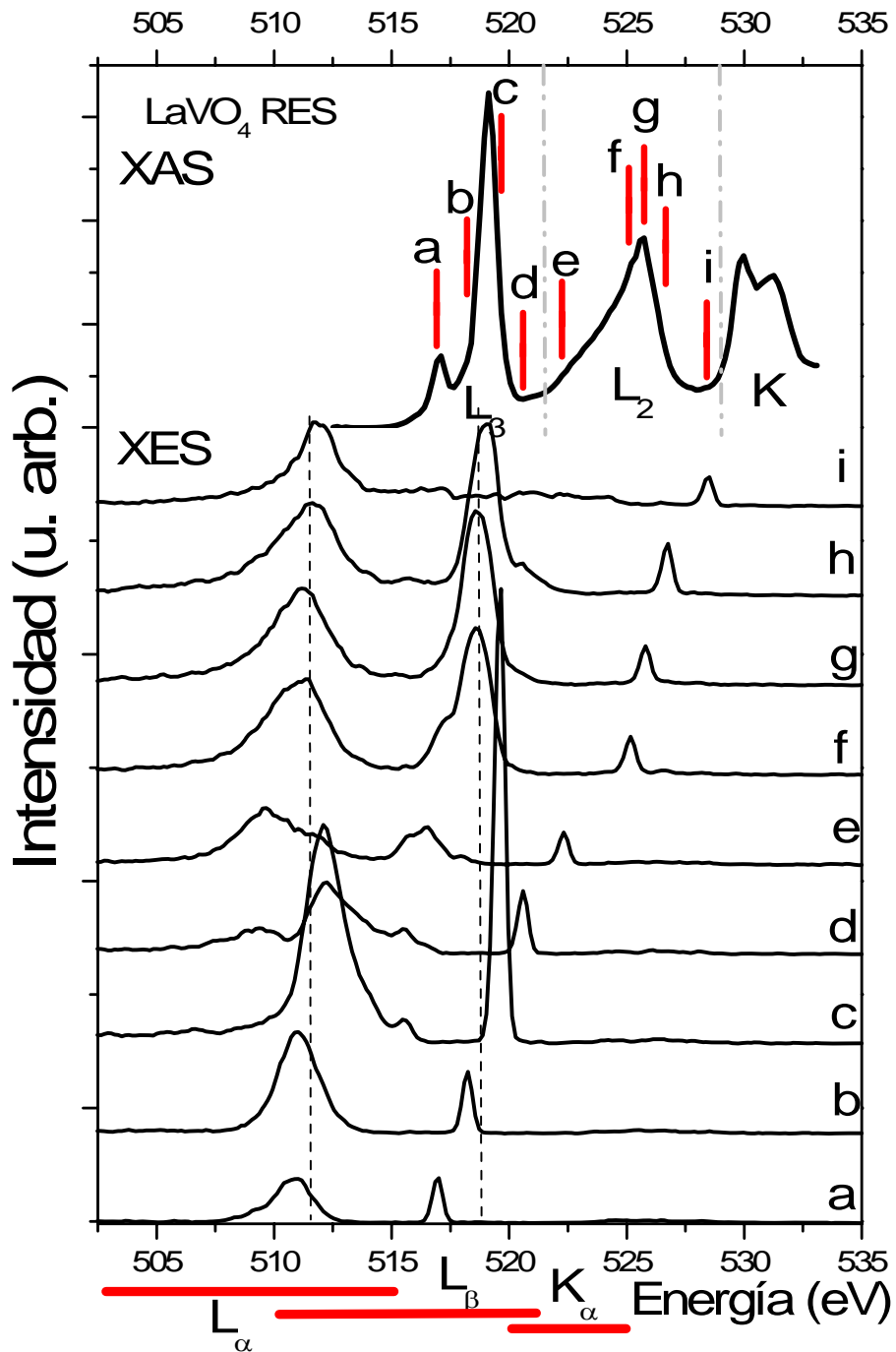


Fig. 4.12. Espectro TEY (XAS) en el compuesto de  $\text{LaVO}_4$  preparado por RES el espectro dividido en tres regiones para diferenciar los efectos en la orilla de  $L_{2,3}$  y  $K$  para oxígeno. En la parte inferior se muestra la evolución de los espectros de emisión (XES) en la orilla  $L_{\alpha, \beta}$  y  $K_{\alpha}$  de oxígeno. La línea punteada centrada en 518.8 eV corresponde al alineamiento del pico Coster-Kronig respecto al pico elástico tomado en la orilla  $L_3$ . La línea punteada en 511.5 eV corresponde a la emisión normal.

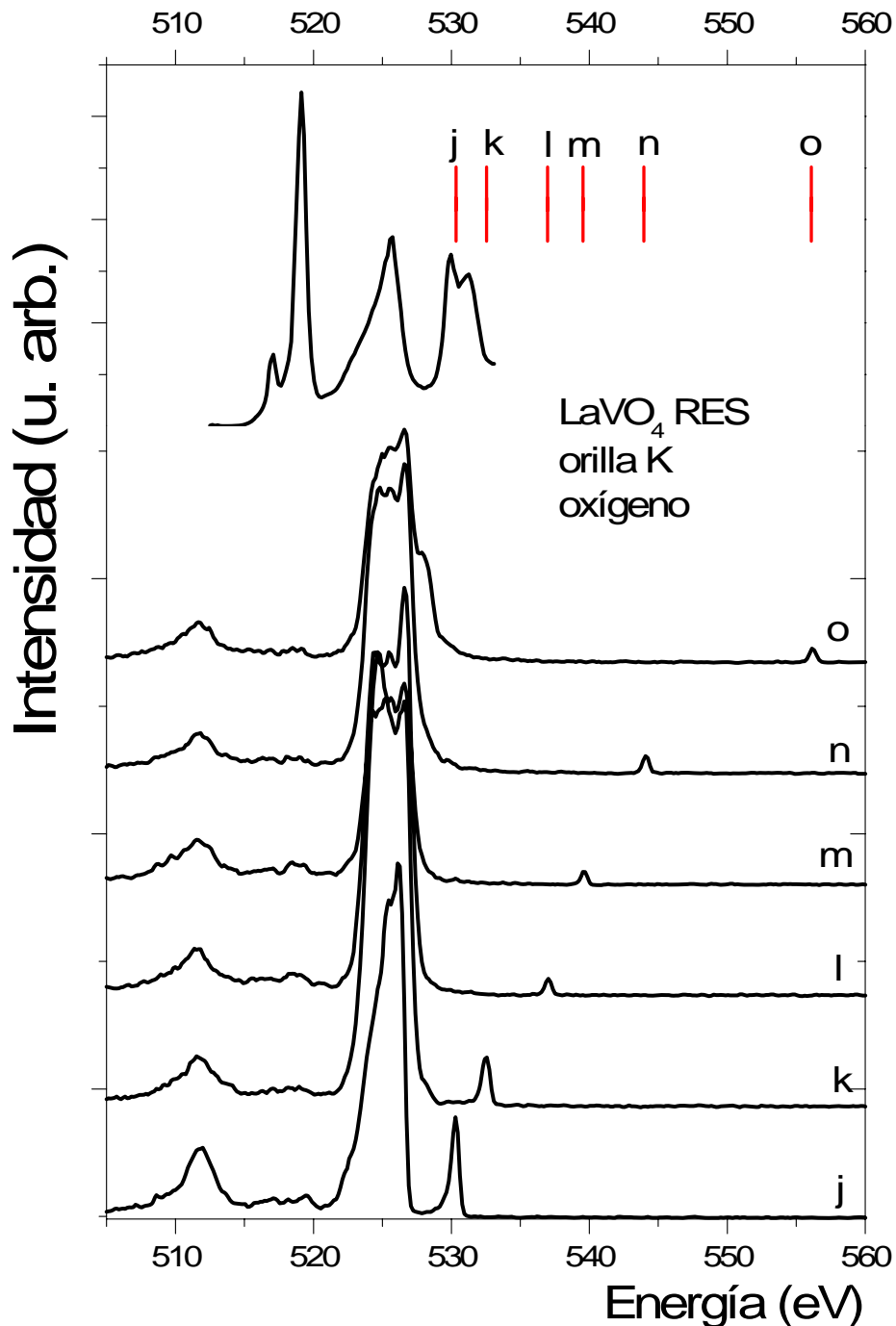


Fig. 4.13. Espectro TEY para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES para identificar las energías de excitación en la orilla de  $K$  para oxígeno. En la parte inferior se muestra la evolución de los espectros de emisión en la orilla  $K_\alpha$  de oxígeno.

#### 4.5 Espectros de absorción y emisión ( $VF_3$ , $YVO_3$ y $LaVO_3$ )

Continuamos con la descripción de los espectros TEY y XES que corresponden a los compuestos  $VF_3$ ,  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ . Estos compuestos presentan una valencia  $V^{3+}$  y configuración electrónica ( $d^2$ ). En las figuras 4.16-4.23 se presenta en la parte superior el espectro TEY para estos compuestos. Este espectro se propone dividirlo en tres regiones:

- La orilla  $L_3$  de  $V$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) está comprendida de 512.5 a 521.0 eV.



- La orilla  $L_2(2p_{1/2} \rightarrow 3d)$  cubre el intervalo de 521.0 eV a 529.0 eV.
- La última región de 529.0 a 550.0 eV es la que corresponde a la orilla  $K$  de oxígeno.

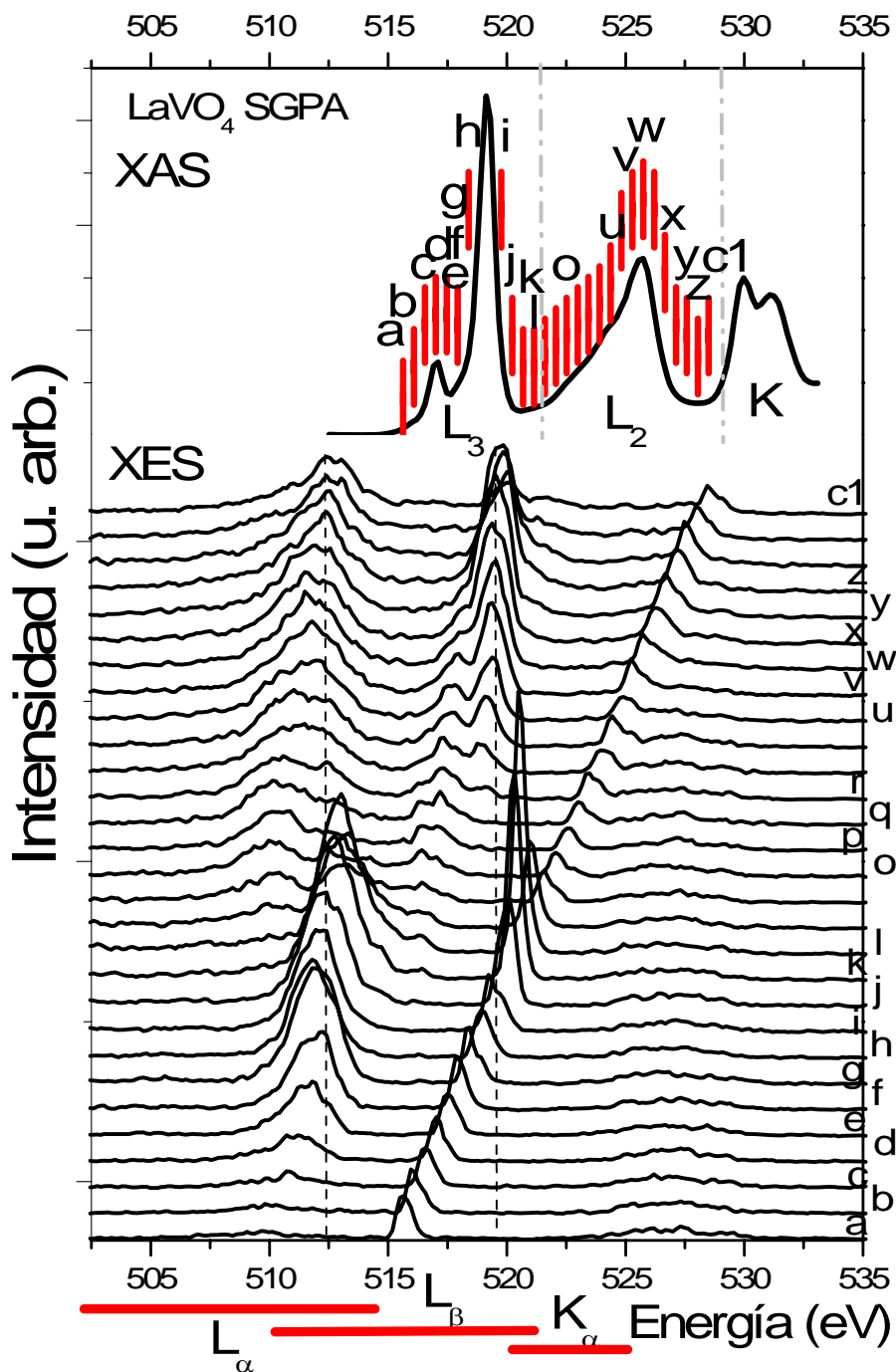


Fig. 4.14. Espectro TEY (XAS) en el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA el espectro dividido en tres regiones para diferenciar los efectos en la orilla de  $L_{2,3}$  y  $K$  para oxígeno. En la parte inferior se muestra la evolución de los espectros de emisión (XES) en la orilla  $L_{\alpha\beta}$  y  $K_{\alpha}$  de oxígeno. La línea punteada centrada en 518.8 eV corresponde al alineamiento del pico Coster-Kronig respecto al pico elástico tomado en la orilla  $L_3$ . La línea punteada en 511.5 eV corresponde a la emisión normal.

Nuevamente las etiquetas que están sobre el espectro TEY son las energías de excitación para obtener los espectros XES que se muestran en la parte inferior de estas figuras. La intensidad de los espectros XES se normalizo respecto al valor de la corriente de la malla de oro  $I_0$ .

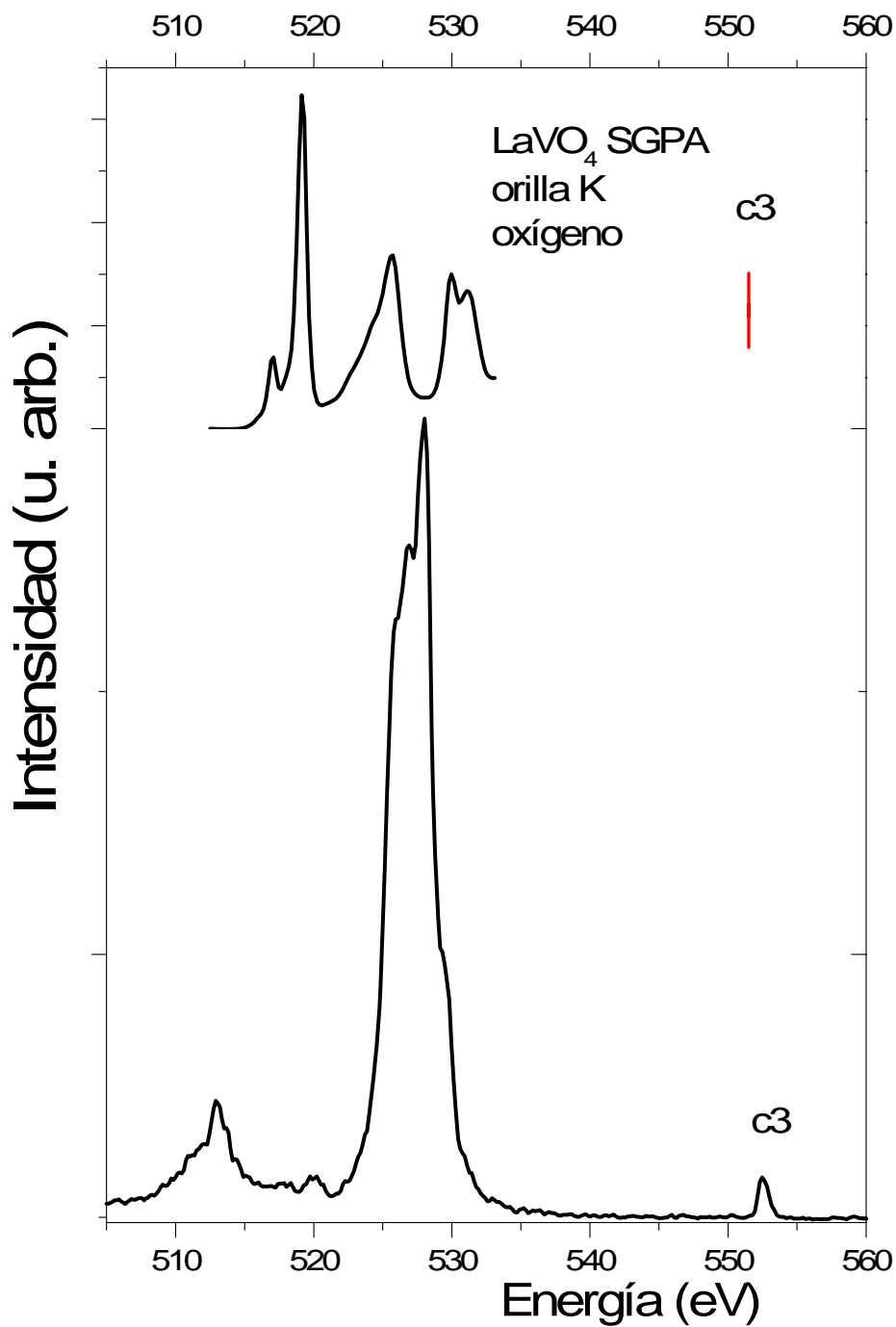


Fig. 4.15. Espectro TEY en el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA en la orilla K de oxígeno. En la parte inferior se muestra un espectro de emisión tomado en la orilla  $K_\alpha$  de oxígeno.

En los espectros XES se observa la evolución de la emisión elástica que está alineada respecto a las etiquetas en TEY (energías de excitación). En cada espectro se puede apreciar la evolución de la banda de valencia que es una curva pronunciada que antecede a la emisión elástica. Se propone dividir esta banda en:

- La banda  $L_\alpha$  de V ( $3d4s \rightarrow 2p_{3/2}$ ) de 512.5 a 517.0 eV.
- La banda  $L_\beta$  de V ( $3d4s \rightarrow 2p_{1/2}$ ) que va de 515 a 520 eV.

- La contribución de la orilla  $K_{\alpha}$  de oxígeno va de 518 a 526 eV.

Las figuras 4.18, 4.20 y 4.22 muestran los espectros XES para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  obtenidos en la orilla  $K$  de oxígeno tal como se etiqueta en el espectro TEY. Como se mencionó estos espectros permitirán determinar el valor de la brecha prohibida.

#### 4.5.1 Espectro de absorción y de emisión del $VF_3$ .

En la Fig. 4.16 se muestra en la parte superior el espectro TEY (XAS) para el compuesto de  $VF_3$ . A pesar de ser un compuesto que no tiene oxígeno en su estructura, se observa una débil señal en la orilla  $K$  oxígeno (a partir de 530 eV) posiblemente debida a la absorción de oxígeno de la atmósfera durante la montura de la muestra en el portamuestras.

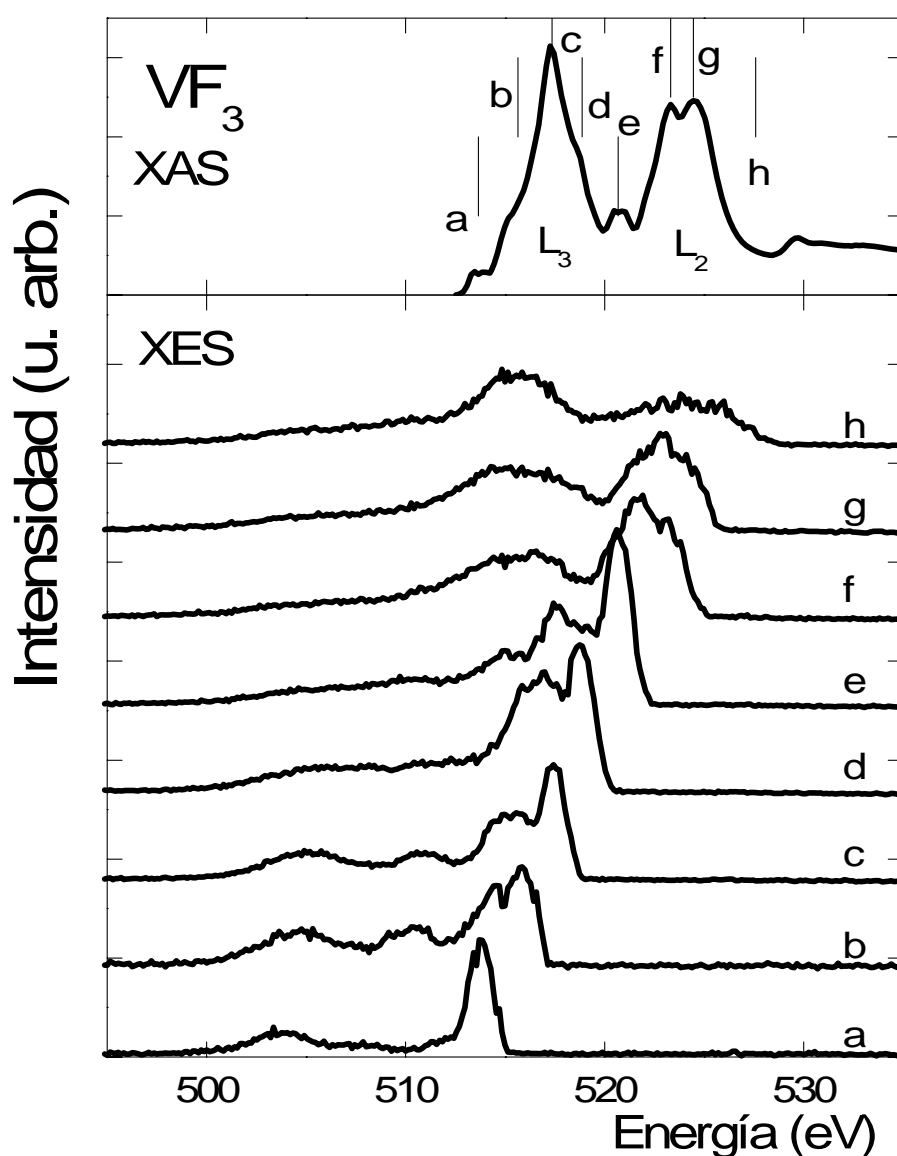


Fig. 4.16. Espectro TEY para el compuesto de  $VF_3$  que muestra la región de vanadio (XAS). Espectros de emisión (XES) tomados a diferentes energías de excitación.

El espectro muestra para cada orilla estados que son debidos al desdoblamiento en los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  debido el efecto del campo cristalino. Hay evidencia de que estos niveles están acompañados de estados de estados de transferencia de carga. En el perfil TEY se pueden apreciar dos características que permiten distinguir entre un espectro TEY obtenido en un compuesto que exhibe valencia 5+ y el espectro TEY obtenido en un compuesto 3+ véase Fig. 4.17 (a) y son:

- La aparición de un estado entre las orillas  $L_{2,3}$  que esta etiquetado con la letra “e” véase Fig. 4.16 y
- el cambio en el apantallamiento ( $\sim 2$  eV respecto al máximo de la orilla  $L_3$ ).

Nuestro perfil TEY obtenido en el compuesto de  $VF_3$  está de acuerdo con el resultado TEY reportado en la literatura [38, 39].

Siguiendo el mismo esquema de presentación de resultados XES se observa la evolución de la emisión elástica. Esta emisión compite con la emisión inelástica que se localiza a una distancia de 1.5 eV y la interpretación de este proceso (transiciones  $d \rightarrow d$ ) se discutirá en el capítulo 6. También se puede observar hay otras emisiones inelásticas que conforman la banda de valencia y se deben a los estados de transferencia de carga.

#### 4.5.2 Espectro de absorción y de emisión del $YVO_3$ RES y SGPA.

Los espectros TEY mostrados en las figuras 4.18 y 4.20 muestran el comportamiento de la orilla  $L_{2,3}$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES y SGPA. Estos resultados fueron normalizados respecto a la orilla  $L_3$ . El espectro TEY para la muestra preparada por RES presenta estados debidos al desdoblamiento de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  por efectos del campo cristalino. Siendo los estados  $e_g$  más intensos en la orilla  $L_3$ .

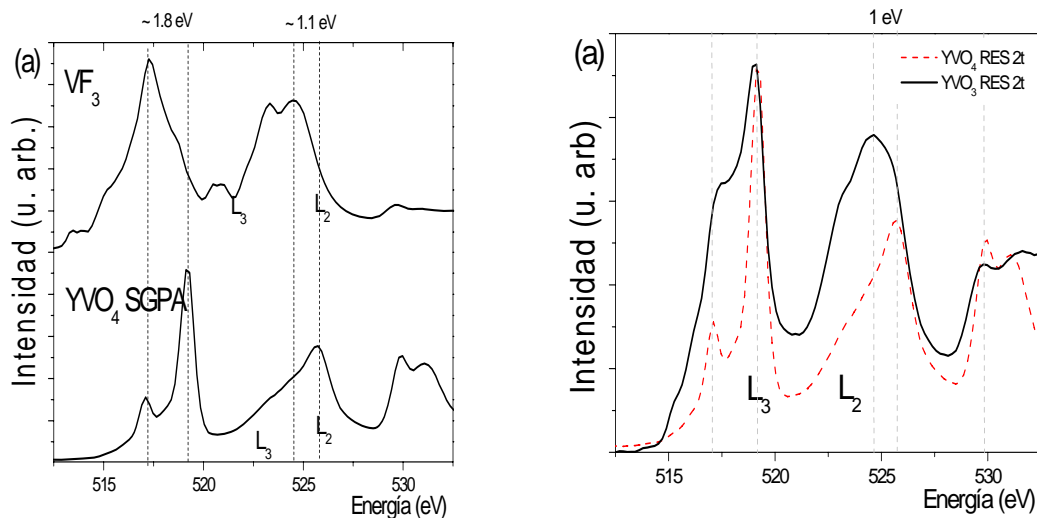


Fig. 4.17 (a) espectro TEY para el compuesto de  $VF_3$  ( $V^{3+}$ ) que muestra el desplazamiento de la orilla  $L_3$   $\sim 1.8$  eV hacia la izquierda respecto al compuesto de  $YVO_4$ -SGPA que exhibe una valencia 5+. (b) comparación de espectros TEY obtenidos en  $YVO_3$ -RES ( $V^{3+}$ ) e  $YVO_4$ -RES ( $V^{5+}$ ) que muestran el alineamiento de la orilla  $L_3$  en consecuencia hay una mezcla de estados de oxidación  $V^{5+}$  y  $V^{3+}$ .

La comparación del espectro TEY- $YVO_3$ -RES con los resultados TEY obtenidos en los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  muestra que la orilla  $L_3$  de absorción se alinea con la orilla  $L_3$  de los compuestos que exhiben una valencia 5+ véase Fig. 4.17 (b). Este resultado da indicios de una mezcla de estados de oxidación  $V^{5+}$  y  $V^{3+}$  [40, 41]. Sin embargo se observa el desplazamiento de los estados en la orilla  $L_2$  hacia la izquierda  $\sim 1$  eV. En esta orilla también se aprecian estados debidos al desdoblamiento de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  por los efectos del campo cristalino.

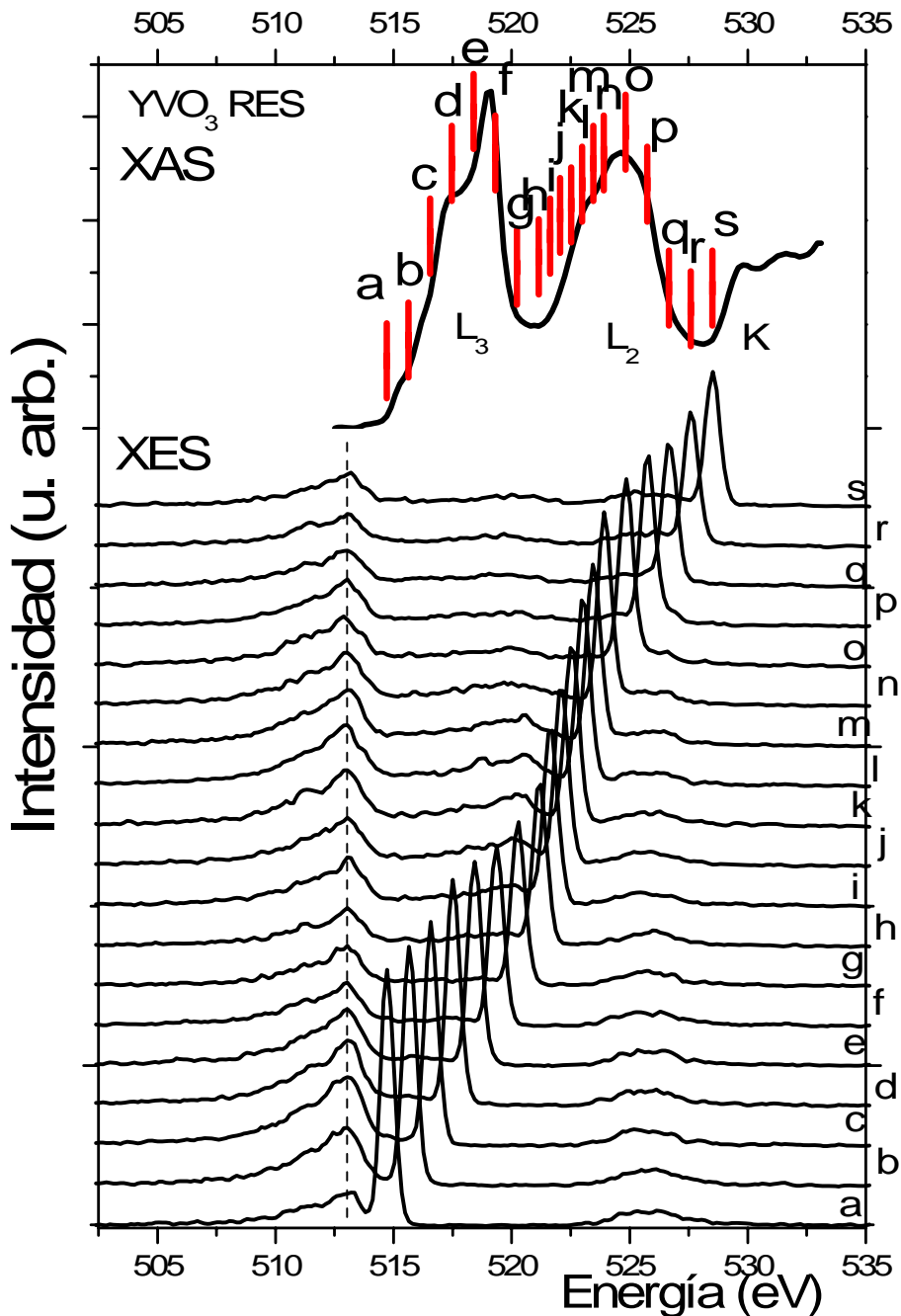


Fig. 4.18. Espectro TEY (XAS) para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES que muestra la  $L_{2,3}$  de vanadio. Espectros de emisión (XES) que muestran la evolución del pico elástico. La línea punteada es la emisión normal centrada en  $\sim 513.0$  eV.

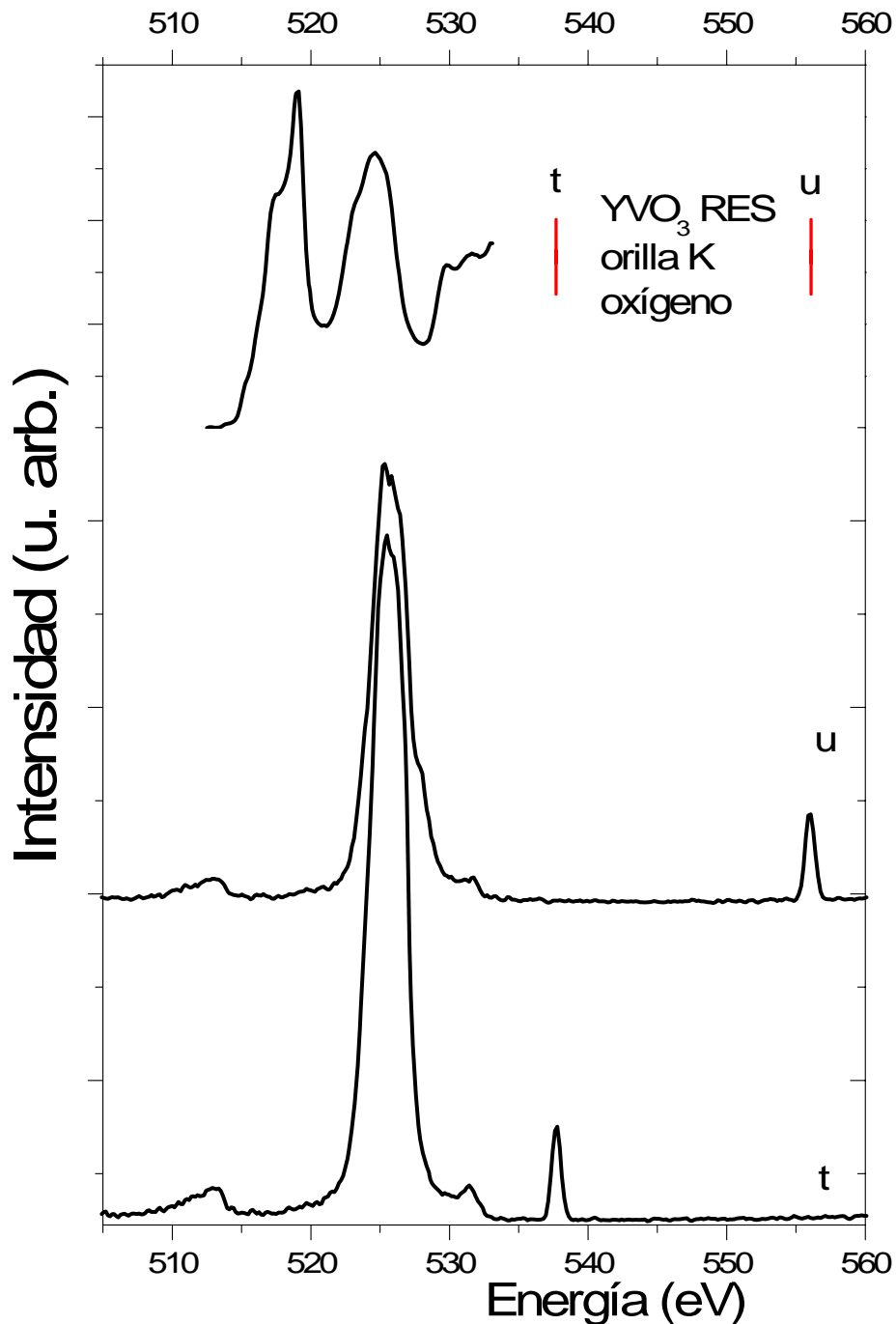


Fig. 4.19. Espectro TEY para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES que muestra la región de vanadio (arriba). Espectros de emisión tomados en la orilla K de oxígeno (abajo).

El compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA presenta una estructura muy semejante a compuesto de  $VF_3$ . Este resultado también está de acuerdo con lo reportado por H. F. Pen *et al.* y M. Chi *et al.* [42, 43]. En la orilla  $L_3$  se observa el desdoblamiento en los estados  $t_{2g}$  y  $e_g$  siendo el estado  $t_{2g}$  más intenso en comparación con el TEY-RES. Se observan las dos características de un compuesto  $V^{3+}$ , la presencia de un estado entre las orillas  $L_3$  y  $L_2$  (etiqueta g) y el desplazamiento hacia la izquierda de la orilla  $L_2$  se mantiene  $\sim 1$  eV.

En la Fig. 4.21 se muestra como en el espectro TEY-SGPA se aprecia una diferencia en la orilla K de oxígeno en comparación con el compuesto preparado por RES, hay estados

más intensos debido a residuos orgánicos después de la síntesis. Este resultado está de acuerdo con los resultados IR descritos en el capítulo 3.

En los espectros XES mostrados en la parte inferior de las figuras 4.18 y 4.20 se observa la evolución de la emisión elástica que está alineada con las energías de excitación etiquetadas en el espectro TEY. La intensidad de esta emisión se mantiene constante e indica que la emisión (información que proviene del bulo) se observa desde antes que se manifieste la orilla de absorción como se precia en el espectro TEY. Por otro lado, hay una mejor definición de la estructura electrónica en la densidad de estados proyectados  $3d$  de  $V$  y  $2p$  en  $O$  en la banda de valencia en el compuesto preparado por SGPA.

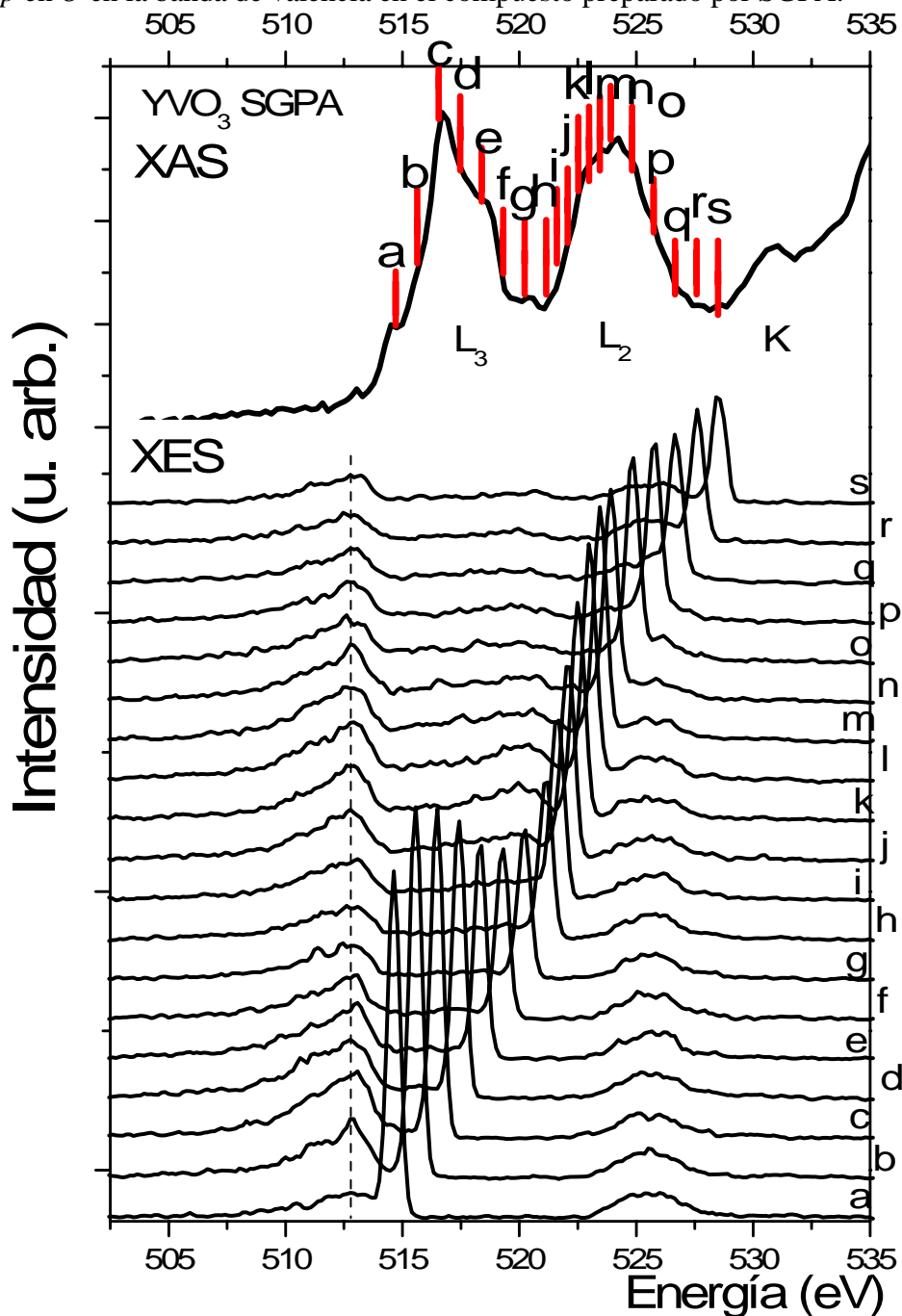


Fig. 4.20. Espectro TEY (XAS) para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA que muestra la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio. Espectros de emisión (XES) tomados en diferentes energías de excitación que muestran la evolución del pico elástico. La línea punteada muestra la emisión normal centrada en  $\sim 513.0$  eV.

La línea punteada indica la posición de la emisión normal. Respecto a este punto y siguiendo la evolución de la emisión elástica se puede observar la presencia de emisiones inelásticas debidas a las transiciones  $d \rightarrow d$  y a los estados de transferencia de carga. Estos resultados se discutirán en el capítulo 6.

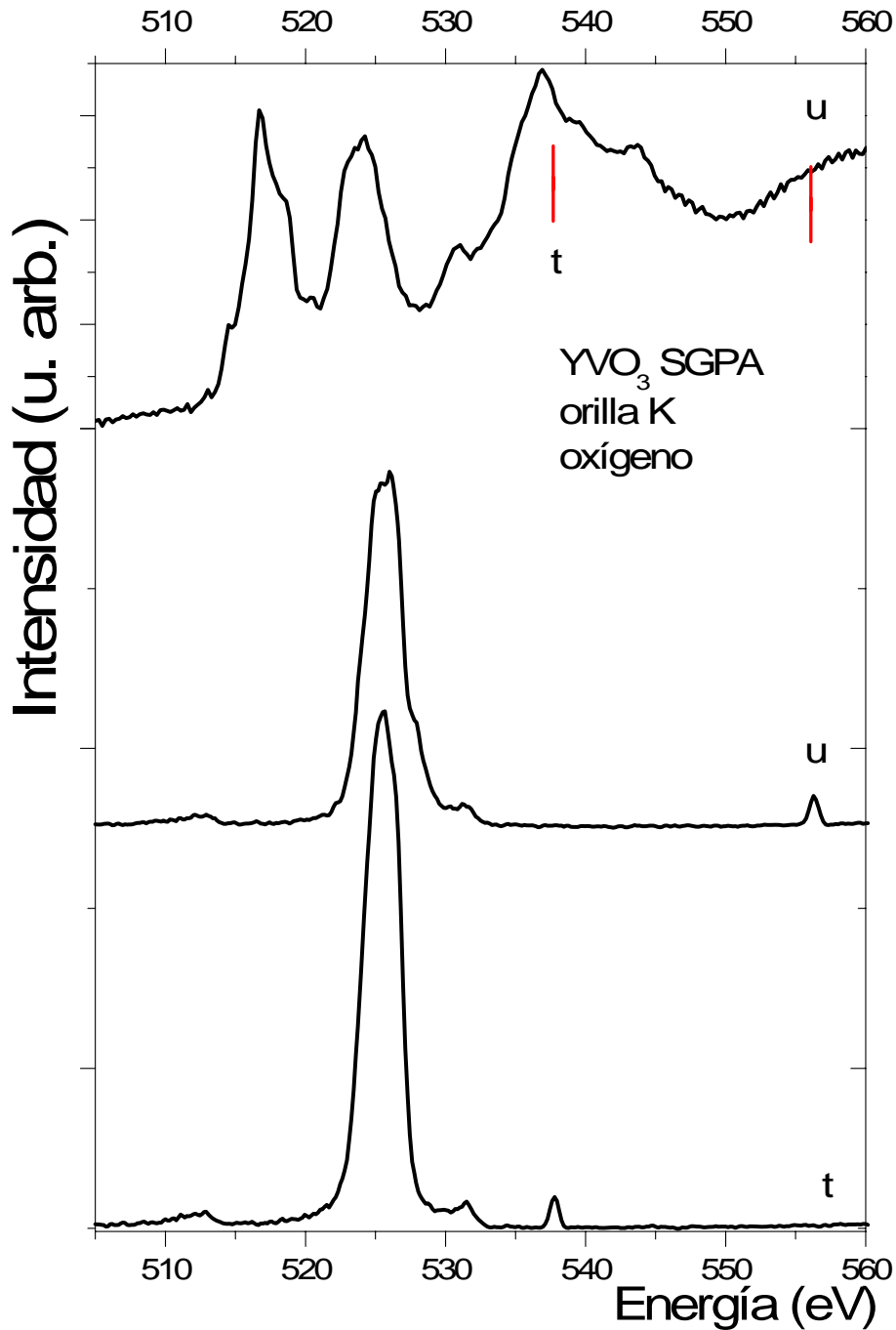


Fig. 4.21. Espectro TEY para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA que muestra la orilla K de oxígeno (arriba). Espectros de emisión (abajo).

Las figuras 4.19 y 4.21 muestran los espectros de emisión tomados en la orilla K de oxígeno, se puede observar la evolución de la emisión elástica que está alineada con la energía de excitación etiquetada en el espectro de absorción. A continuación se observa una banda muy intensa que debe a la emisión de oxígeno. La banda de valencia que está alineada en  $512.5 \text{ eV}$  se debe a la proyección de los estados  $3d$  de V. Estos espectros son



de utilidad en la determinación del valor de la brecha prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción y los resultados de este análisis se presentarán en el capítulo 6.

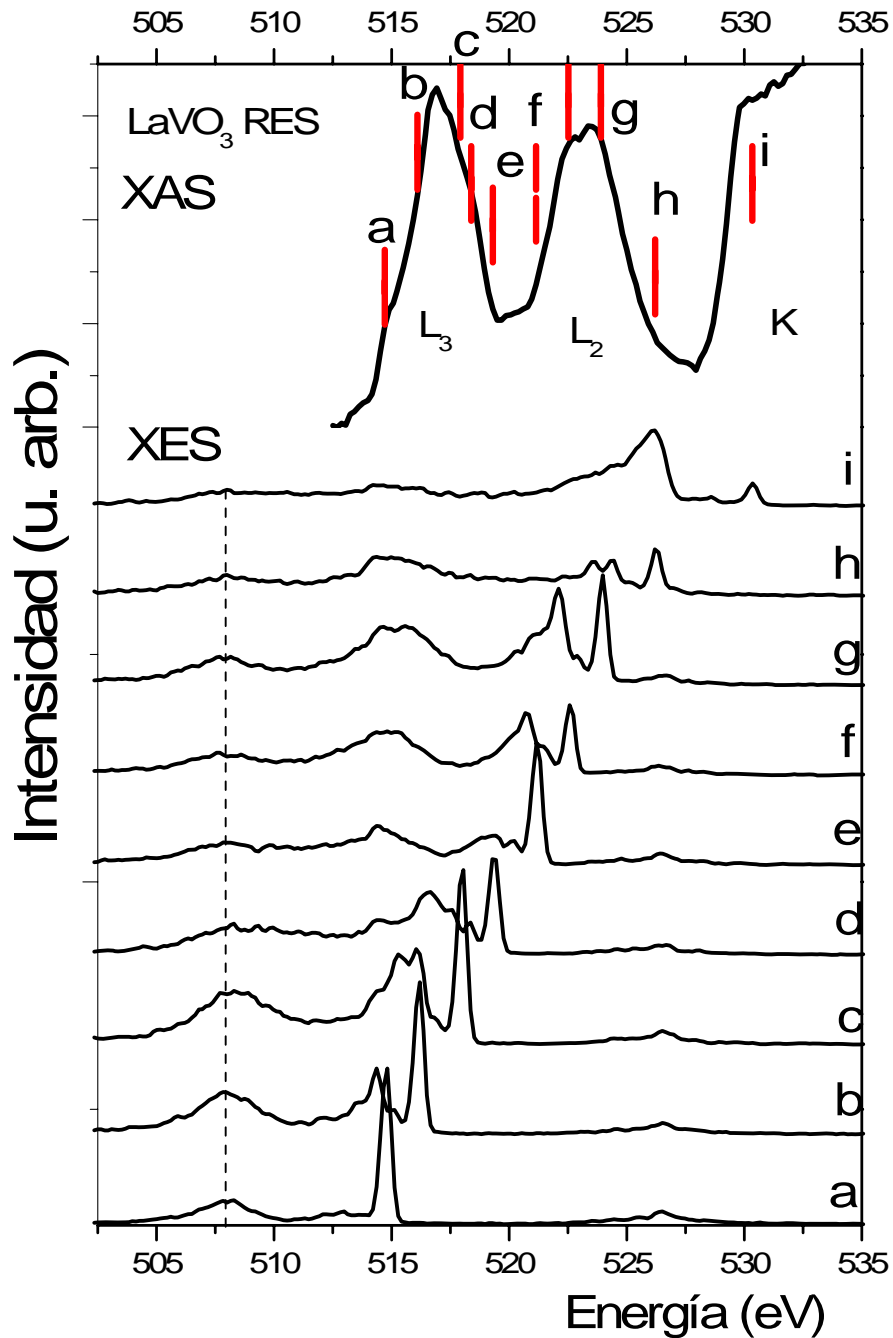


Fig. 4.22. Espectro TEY para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES que muestra la región de vanadio (XAS). Espectros de emisión (XES).

#### 4.5.3 Espectro de absorción y de emisión del $LaVO_3$ RES y SGPA.

El espectro TEY en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio y de emisión para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES se muestra en la Fig. 4.22. Se observa en general que la estructura en la orilla  $L_{2,3}$  es semejante al compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA. Notándose un ensanchamiento en la orilla  $L_{2,3}$  generado por los estados de transferencia de carga. Claramente es otro compuesto donde el ión vanadio presenta una valencia  $3+$ , el resultado TEY está de acuerdo con el resultado EELS reportado por L. F. Kourkoutis *et al.* [37].

Hay estados entre las orillas  $L_{2,3}$ ; y se determina un desplazamiento hacia la izquierda de  $\sim 1.0$  eV. El estado  $t_{2g}$  es más intenso en la orilla  $L_3$  y el estado  $e_g$  es ligeramente más intenso en la orilla  $L_2$ .

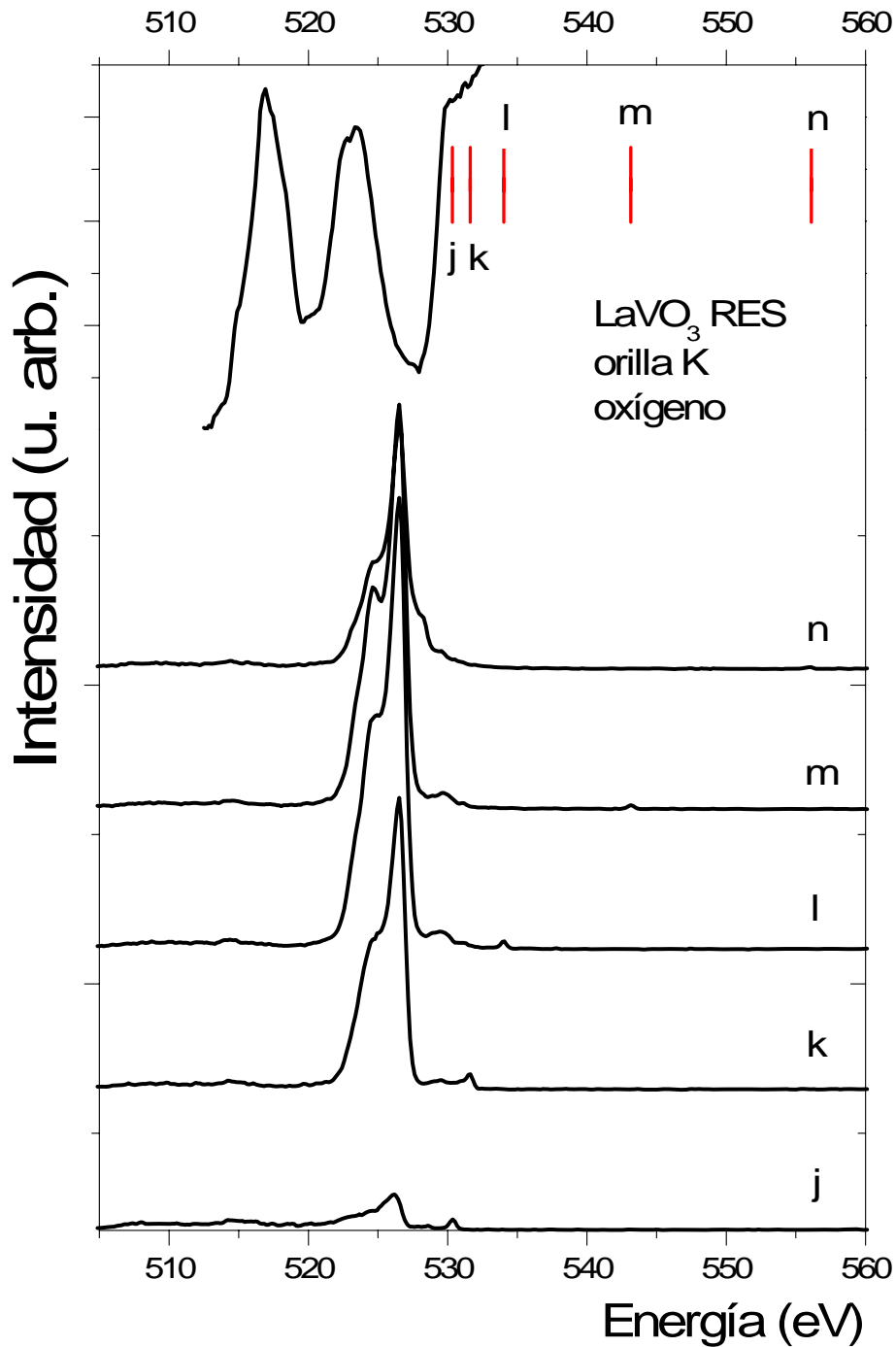


Fig. 4.23. Espectro TEY para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES que muestra la orilla K de oxígeno (arriba). Espectros de emisión (abajo).

En los espectros XES nuevamente se observa la evolución de la emisión elástica que está alineada respecto a las energías de excitación etiquetadas en el espectro TEY. La intensidad de esta emisión se mantiene constante lo cual indica que se está detectando información proveniente del bulto antes de ver los estados de superficie en TEY. La línea punteada que se muestra en los espectros XES de la Fig. 4.22 sigue la emisión normal. Entre la emisión elástica y la emisión normal se pueden observar algunos picos que se

deben a la emisión inelástica atribuidos a las transiciones  $d \rightarrow d$  y los estados de transferencia de carga. Estos resultados como se ha mencionado se discutirán en el capítulo 6.

En la muestra preparada por SGPA (Fig. 4.23) sólo se presenta el espectro TEY. Los espectros de emisión presentaron una fuerte contribución de titanio (el titanio también es usado como un reductor). La presencia de titanio en la muestra es consecuencia de una contaminación durante la etapa de síntesis.

El espectro TEY muestra la orilla de absorción  $L_{2,3}$  con características similares a la muestra preparada por SGPA. La relación de intensidades entre los máximos de  $L_3$  y  $L_2$  es muy semejante. Se aprecia el desdoblamiento de los estados  $t_{2g}$  y  $e_g$  debidos a los efectos del campo cristalino. El estado  $t_{2g}$  es más intenso en la orilla  $L_3$ . Mientras que el estado  $e_g$  de la orilla  $L_2$  es más intenso. Hay contribución de los estados de transferencia de carga que son los encargados de ensanchar las orillas  $L_{2,3}$ . Los espectros de emisión para la orilla K de oxígeno servirán como en los anteriores casos para determinar el valor de la brecha prohibida.

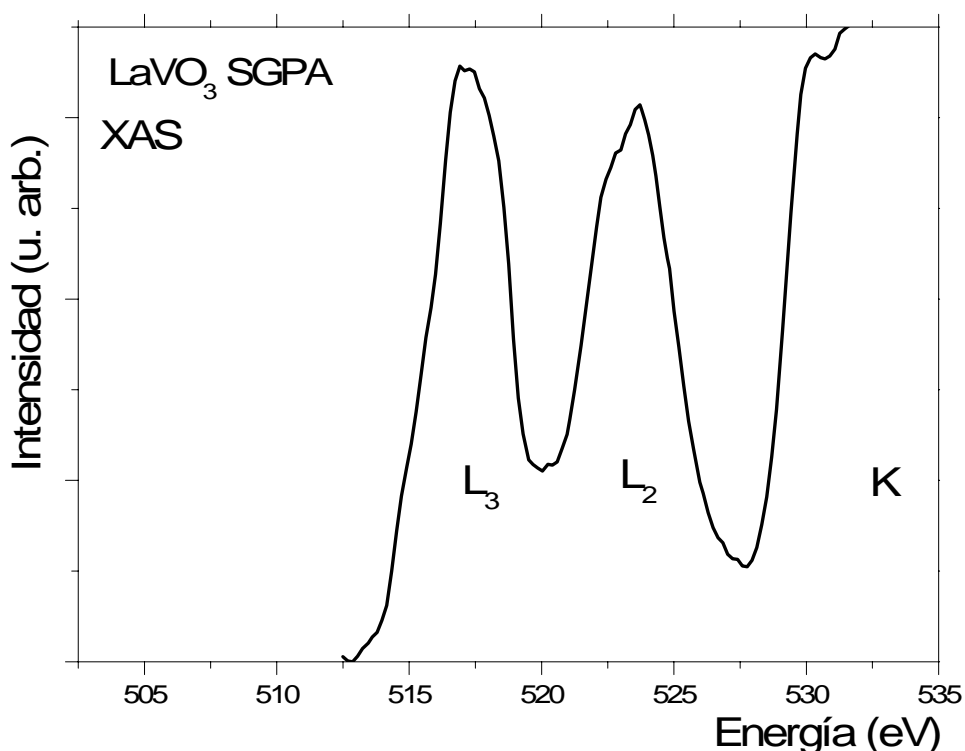


Fig. 4.24. Espectro TEY para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGPA que muestra la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio y la orilla K de oxígeno.

#### 4.6 Conclusiones.

- ❖ Podemos concluir que el compuesto de  $V_2O_5$  presenta diferencias en el espectro de absorción en comparación con los vanadatos de itrio y lantano. La orilla  $L_3$  presenta “jorobas” que se deben a los efectos de la transferencia de carga, mientras que en los vanadatos la presencia del desdoblamiento de la orilla  $L_3$  se debe a los efectos del campo cristalino.

- ❖ En la orilla  $L_2$  se aprecia un ensanchamiento mayor en el  $V_2O_5$  en comparación con los vanadatos de itrio y lantano, este resultado está relacionado con el tiempo de vida del hueco  $2p_{1/2}$  (un mayor ensanchamiento resulta en un menor tiempo de vida del hueco) y se atribuyen a un proceso de relajación electrónica de tipo Coster-Kronig como se discutirá en el capítulo 6.
- ❖ Se presentan los resultados por emisión tomados en la configuración de polarización en estos espectros de emisión se observa la evolución de la emisión elástica que está alineada con la energía de excitación etiquetada en el espectro TEY. Otro resultado importante es la aparición de una estructura de doblete en la banda  $L_\beta$ . Esta banda se alinea respecto a la orilla  $L_3$  en absorción confirmando el proceso de relajación electrónica de tipo Coster-Kronig que será discutido en el capítulo 6. Entre la emisión elástica y normal se observan picos debidos a la emisión inelástica por la presencia de estados de transferencia de carga. En el compuesto de  $V_2O_5$  se acentúa la presencia de estos estados en comparación con los vanadatos de itrio y lantano.
- ❖ En los espectros de absorción para los compuestos que exhiben valencia 3+, encontramos un corrimiento de los espectros de  $\sim 2$  eV hacia la izquierda, este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura; además aparecen estados que dan estructura entre la orilla  $L_3$  y  $L_2$ .
- ❖ En los espectros XES se observa la evolución de pico elástico que mantiene su intensidad indicándonos que estamos viendo información del bulto mucho antes que se manifieste en el espectro de absorción.
- ❖ Se observan estados a  $\sim 2$  eV del pico elástico que se interpretan como transiciones  $d \rightarrow d$  que serán discutidas en el capítulo 6, así como estados de transferencia de carga en  $\sim 6$  eV.

Entre las principales diferencias detectadas en los espectros de emisión de un compuesto que exhibe valencia  $V^{5+}$  y uno que exhibe valencia 3+ tenemos:

- En el  $V_2O_5$ , los estados que están entre 1 y 2 eV del pico elástico se deben a cambios de orientación en el espín véase capítulo 6
- En el  $VF_3$  y vanadatos con valencia 3+ los estados que están entre 1 y 4 eV del pico elástico se deben a transiciones electrónicas  $d$  a  $d$ .
- La densidad de estados proyectados  $3d$  de  $V$  y  $2p$  en  $O$  en la banda de valencia están mejor definidos en compuestos con valencia 5+, en comparación con los de valencia 3+.
- Se observó el proceso de Coster-Kronig acompañado de estados de transferencia de carga en los vanadatos con valencia 5+.

## 4.7 Referencias.

- [1] J. D. Jackson., Classical Electrodynamics Wiley, New York, 1962.  
 [2] H. Wiedemann., Introduction to Storage Ring Physics. Lectures given at the ICTP Synchrotron Radiation School. April 19-23, 1999.  
 [3] G. Margaritondo., Introduction to Synchrotron Radiation 1<sup>era</sup> Ed. Oxford University Press. EEUU, 1988.

- [4] H. Wiedemann., Electromagnetic Radiation from Relativistic Electron Beams. Lectures given at the ICTP Synchrotron Radiation School. April 19-23, 1999.
- [5] X-Ray Data Booklet Center for X-ray Optics and Advanced Light Source. Second edition. January 2001, url:xdb.lbl.gov [consultada 11 de octubre 2008].
- [6] D. T. Attwood., Soft X-ray and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications. Cambridge University Press. EEUU, 1999.
- [7] A. L. Robinson., Soft X Ray Spectromicroscopy. Materials Characterizations University of California, Berkeley, May 1997
- [8] Advanced Light Source [EU] en línea, Berkeley California, url:www.als.lbl.gov [consultada 11 febrero del 2008]
- [9] M. R. Howells, B. M. Kincaid., The Properties of Undulator Radiation “New Directions in Research with Third Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources”, A. S. Slachter and F. J. Wuilleumier. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- [10] M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada, S. Shin., *J. Phys. Soc. Jpn.* 2002, **71**, 1, 347-356
- [11] J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stöhr, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. J. Terminello, D. K. Shih, R. C. C. Perera., *Rev Sci. Instrum.* 1995, **66**, 1394.
- [12] J. Forsberg., In situ soft X-ray spectroscopies applied to atmospheric Corrosion and related systems. Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 595. ix, 85 pp Uppsala
- [13] J. Nordgren, J. Guo., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2000, **110-111**, 1-13
- [14] L. Poletto, G. Tondello., *Appl. Opt.* 2000, **39**, 4000
- [15] H. Sato, T. Kotsygu, S. Senba, H. Namatame, M. Taniguchi., *J. Sync. Rad.* 1998, **5**, 772
- [16] Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita, S. Shin., *Phys. Rev. B* 2000, **61**, 19, 12854-12859
- [17] Y. Harada, M. Watanabe, R. Eguchi, Y. Ishiwata, M. Matsubara, A. Kotani, A. Yagishita, S. Shin., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2001, **114-116**, 969-973
- [18] Y. Harada, S. Shin., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2004, **136**, 143-150
- [19] F. Bondino M. Zangrado, M. Zacchigna, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, F. Parmigiani., *Phys Rev. B* 2007, **75**, 195106
- [20] T. Tokushima, M. Watanabe, Y. Takata, E. Ishiguro, A. Hiraya, S. Shin., *Surface Rev. Lett.* 2002, **9**, 1 503-508
- [21] O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. Bar, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske, M. Grunze, E. Umbach., *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**, 027801.
- [22] O. Fuchs, F. Maier L. Weinhardt, M. Weigand. M. Blum, M. Zharnikov, J. Denlinger, M. Gruze, C. Heske, E. Umbach., *Nuclear Instrum. and Methods Phys. Research A* 2008, **585**, 172-177
- [23] C. J. Skinner, J. L. Schwob., *Appl. Opt.* 1996, **35**, 4321
- [24] S. Shin, M. Fujisawa, H. Ishii, Y. Harada, M. Watanabe, M. M. Grush, T. A. Callcott, R. C. C. Perera, E. Z. Zurmaev, A. Moewes, R. Winarski, S. Stadler, D. L. Ederer., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 197-205.
- [25] M. Abbate., *Braz. J. Phys.* 1994, **24**, 3 785-795
- [26] M. Abbate, H. Pen, M. T. Czyzyk, F. M. F. De Groot, J. C. Fuggle, Y. J. Ma, C. T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, K. Kosuge., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1993, **62**, 185-195
- [27] M. G. Brik, K. Ogasawara, H. Ikeno, I. Tanaka., *Eur. Phys. J. B* 2006, **51**, 345-355
- [28] D. S. Su, H. W. Zandbergen, P. C. Tiemeijer, G. Kothleitner, M. Hävecker, C. Hébert, A. Knop-Gericke, B. H. Freitag, F. Hofer, R. Schlögl, *Micron*, 2003, **34**, 235
- [29] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tiemeijer, F. Hofer., *Ultramicroscopy* 2003, **96**, 469-480
- [30] A. Gloter, V. Serin, Ch. Turquat, C. Cesari, Ch. Leroux, G. Nihoul., *Eur. Phys. J. B* 2001, **22**, 179-186
- [31] M. Chi, T. Mizoguchi, L. W. Martin, R. Ramesh, N. Browning., *Microsc. Microanal.* 2007, **13**, 2, 1234-1235

- [32] R. De Francesco, M. Stener, M. Causà, D. Toffoli, G. Fronzoni., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, **8**, 4300-4310
- [33] L. Soriano, M. Abbate, J. C. Fuggle, M. A. Jiménez, J. M. Sanz, C. Mythen, H. A. Padmore., *Solid State Comm.* 1993, **87**, 8, 699-703
- [34] C. Hebert, M. Willinger, D. S. Su, P. Pongratz, P. Schattschneider, R. Schlögl., *Eur. Phys. J. B* 2002, **28**, 407-414
- [35] C. Kolczewski, K. Hermann., *Surf. Sci.* 2004, **552**, 98-110
- [36] M. Willinger, N. Pinna, D. S. Su, R. Schlögl., *Phys. Rev. B* 2004, **69**, 155114
- [37] L. F. Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, D. A. Muller., *Phys. Rev Lett.* 2006, **97**, 256803
- [38] A. Tanaka, T. Jo., *J. Phys Soc. Jpn.* 1992, **61**, 6 2040-2047
- [39] F. de Groot, G. van der Laan., *J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom.* 1997, **86**, 25-40
- [40] K. Sakai, S. Migita, K. Yamada, T. Shindo, H. Fujii, H. Murakami., *Physica C* 1999, **317-318**, 464-470
- [41] S. Erdei, N. M. Rodriguez, F. W. Ainger, W. B. White, D. Ravichandran, L. E. Cross., *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 1, 99-103
- [42] H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11, 7422-7432
- [43] M. Chi, T. Mizoguchi, L. W. Martin, R. Ramesh, N. Browning., *Microsc. Microanal.* 2007, **12**, 2, 1234-1235

## Cálculos Teóricos

En este capítulo describimos el cálculo multiplete usado para interpretar la estructura electrónica obtenida por XAS y XES. Este cálculo se basa en la aproximación de ión libre y permite que se incluyan los efectos del campo cristalino y los efectos de transferencia de carga para una simetría octaédrica  $O_h$  y tetraédrica  $D_{4h}$ . Se presentan los resultados teóricos obtenidos por este cálculo y se contrastan con los resultados de absorción presentados en el capítulo 4.

### 5.1 Cálculo Multiplete Atómico.

La idea de usar el cálculo multiplete atómico es determinar la energía y la amplitud de probabilidad de transición de un número de estados electrónicos al considerar: el acoplamiento espín-orbita entre el hueco  $2p$  y los electrones  $3d$ ; las interacciones de Coulomb (IC) intra-atómicas ( $2p-3d$  y  $3d-3d$ ) denotadas por  $U_{pd}$  y  $U_{dd}$ ; la hibridización de los orbitales  $O$   $2p-V$   $3d$ ; la interacción de intercambio; las integrales de Slater  $F^i$  (parte radial en IC) y  $G^i$  (interacción de intercambio) y los parámetros de campo cristalino locales, para reproducir la forma espectral TEY y la estructura de las orillas  $L_3$  y  $L_2$  [1].

En este cálculo, el estado base o inicial del metal de transición ( $V$ , vanadio) está descrito por  $2p^6 3d^N$ ; al incidir un fotón de entrada  $h\nu_1$  un electrón de la capa  $2p$  se promueve a un estado intermedio  $V^{**}$  del metal de transición  $2p^5 3d^{N+1}$ . El llenado del hueco en capa  $2p$  por el decaimiento de un electrón genera un estado final  $V^*$  en el metal de transición  $2p^6 3d^N$  con la emisión de un fotón  $h\nu_2$  [2], tal como se describió en la ec. 1.1.

El cálculo tiene como fundamento la aproximación del ión libre y su descripción para un ión de vanadio con valencia  $5+$  se propone en términos de un estado inicial con capa  $d$  vacía y la producción de un estado intermedio  $2p^5 3d^l$ .

### 5.2 Aproximación del ión libre.

En esta aproximación el ión vanadio está libre de un entorno químico. La simetría es esférica y la denotamos por  $O$ . El estado inicial tiene una configuración electrónica  $2p^6 3d^0$ , al hacer incidir un fotón de entrada  $h\nu$  un electrón de la capa  $2p$  se promueve a un estado intermedio  $2p^5 3d^l$ . La probabilidad de la transición está descrita por la ec. (5.2):

$$I_{XAS} \propto \langle 2p^6 3d^0 | p | 2p^5 3d^l \rangle^2 \quad (5.2)$$

donde  $p = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$  es el operador dipolar eléctrico de la transición,  $\vec{\epsilon}$  es el vector de polarización de los rayos-X y  $r$  es la coordenada del electrón que está involucrado en la transición. Considerando la conservación de la energía y la conservación del momento angular total  $J$  para el estado inicial tenemos  $J=0$  y se encuentra un solo estado  $^1S_0$ . Para el estado intermedio  $J=1$ , los únicos posibles estados son:  $^1P_1$ ,  $^3P_1$  y  $^3D_1$  [3-5]. En el estado intermedio se considera el acoplamiento espín-orbita ( $LS$ )  $2p$ ;  $3d$  y las interacciones  $2p3d$ , incluyendo las reglas de Hund [6]. El cálculo se realiza en simetría esférica  $O$  considerando las funciones de onda  $\Psi$ :  $2p^6 3d^0$  y  $2p^5 3d^l$  y los elementos del operador dipolar eléctrico entre esas configuraciones (códigos de Cowan) [23].

### 5.3 Efectos de Campo Cristalino.

Si se desea extender la interpretación del espectro TEY al incluir el entorno químico sobre el ión vanadio, es necesario introducir el efecto de un campo cristalino [7, 8]. Este efecto desdobra o rompe la degeneración de los orbitales atómicos (en simetría  $O$ ) [9]. En la Fig. 5.1 (a) se representa esquemáticamente a los orbitales  $d$  del ión vanadio por separado. El ión vanadio en el centro, está rodeado por seis vecinos (oxígenos) localizados sobre los vértices de un octaedro, la simetría se representa por  $O_h$ . Estos orbitales  $d$  están localizados en diferentes orientaciones espaciales: los que están más cerca de los ligandos son:  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ; los orbitales que están más alejados de los ligandos son:  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , dirigidos hacia las bisectrices del octaedro. Por efecto del campo cristalino  $O_h$  los orbitales  $d$  se desdoblan y se agrupan en los niveles energéticos  $t_{2g}$  y  $e_g$  [9, 10, 11]. La energía de los tres orbitales degenerados  $t_{2g}$  es menor a la energía de los dos orbitales degenerados  $e_g$  [12, 13] véase Fig. 5.1 (b). La diferencia de energía entre el nivel de energía  $e_g$  y  $t_{2g}$  se le conoce como la energía de desdoblamiento o parámetro  $10Dq$  [14].

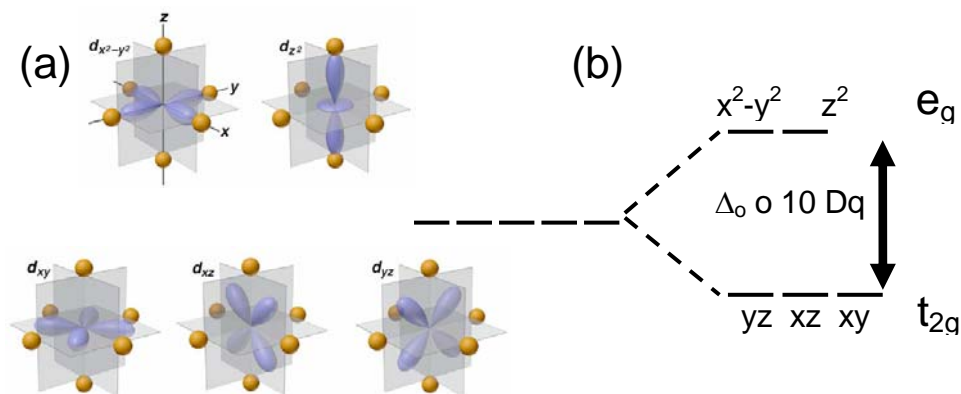


Fig. 5.1. (a) representación de los orbitales  $d$ :  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  y  $d_{xz}$ . (b) desdoblamiento de los orbitales  $d$  en los niveles de energía  $e_g$  y  $t_{2g}$  en una simetría  $O_h$ . El parámetro  $10Dq$  es la energía de desdoblamiento.

En este cálculo el cambio de simetría  $O \rightarrow O_h$  implica que el estado inicial  $2p^6 3d^0$  [ $^1S_0$ ] esta denotado por la representación irreducible  $^1A_{1g}$ . El estado intermedio  $2p^5 3d^1$  [ $^1P_1$ ,  $^3P_1$ ,  $^3D_1$ ] esta representado por  $T_1$  [15]. El efecto del campo cristalino es desdoblar en siete estados  $T_1$  (en  $O_h$ ) los tres estados predichos en simetría  $O$ . La Tabla 5.1 muestra los 7 estados obtenidos con  $J=1$ ,  $J=3$  y  $J=4$  y su representación irreducible en simetría  $O_h$ . En el cálculo en simetría  $O_h$ , el parámetro que se varía es  $10Dq$  [1, 15, 16].

Tabla 5.1

J	Estados	Representación irreducible
0	1	$A_1$
1	3	$T_1$
2	4	$E+T_2$
3	3	$A_2+T_1+T_2$
4	1	$A_1 + E + T_1 + T_2$

Desdoblamiento de los orbitales atómicos en simetría  $O_h$  [17]

La Fig. 5.2 muestra la evolución de los estados  $2p^5 3d^1$  en función del desdoblamiento  $10Dq$ . En el límite  $10Dq=0$  se obtienen los términos del multiplete atómico en simetría  $O$ . Al incrementar el valor del  $10Dq$  hasta  $2.0 eV$  se introducen más estados (7 estados que cumplen con  $J=1$ ,  $J=3$ ,  $J=4$ ) en simetría  $O_h$  generando un diagrama Tanabe Sugano [18].



Este resultado se obtiene con el cálculo multiplete en campo cristalino (códigos Frank de Groot) para el ión de vanadio con valencia 5+. El multiplete utiliza  $\Psi$  y  $e\cdot r$  en simetría  $O$  de los códigos de Cowan [24].

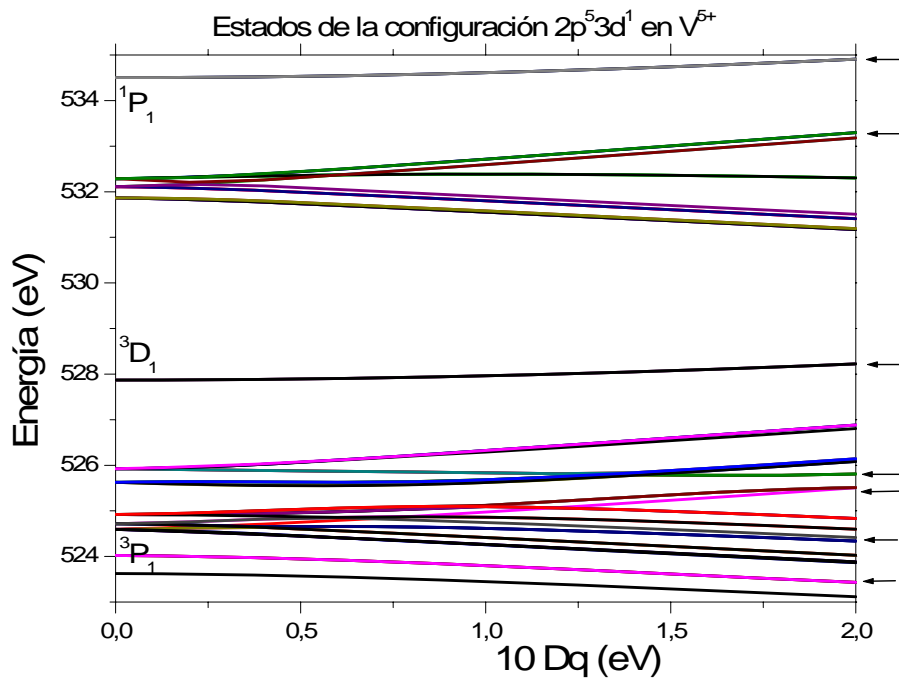


Fig. 5.2 Representación esquemática de un diagrama Tanabe-Sugano [18] para la configuración electrónica  $2p^5 3d^1$ ; estados que cumplen con  $J=1$  en simetría  $O$ ,  $10Dq=0$ , en el lado derecho se marcan con una flecha los estados que cumplen con  $J=1, J=3$  y  $J=4$ .

#### 5.4 Efectos de Transferencia de carga.

Al introducir los efectos de transferencia de carga en el cálculo, el estado inicial  $2p^6 3d^0$  se le añade o se hibridiza con un estado inicial donde se produce un hueco en una capa  $2p$  de los oxígenos. Este electrón es promovido a una capa  $3d$  del ión vanadio. Y se representa por  $2p^6 3d^1 \underline{L}$  donde  $\underline{L}$  es el hueco en los ligandos (oxígeno).

Siguiendo este esquema para el estado intermedio  $2p^5 3d^1$ , se hibridiza con el estado intermedio de transferencia de carga  $2p^5 3d^2 \underline{L}$ . En este cálculo al hibridizarse las configuraciones para el estado inicial y para el estado intermedio, trae como consecuencia que se incorporen más estados en simetría  $O_h$  [1, 7, 8, 19]. La Fig. 5.3 representa el proceso de excitación que incluye los efectos de transferencia de carga.  $\Delta$ , es la energía de transferencia de carga efectiva [20, 21] y está definida como la diferencia de energía entre los estados de las configuraciones  $3d^0$  y  $3d^1 \underline{L}$ .

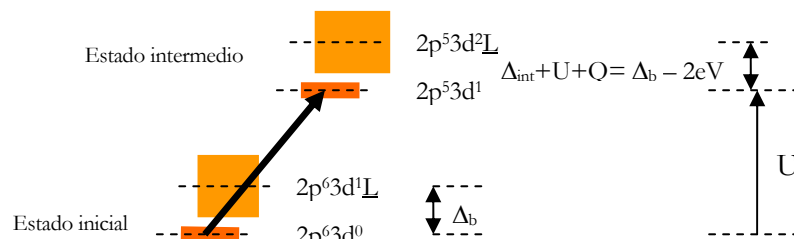


Fig. 5.3 Representación esquemática que incluye los efectos de transferencia de carga en el estado inicial y en el estado intermedio para un ión de vanadio con valencia 5+. La flecha indica la promoción de un electrón de la capa  $2p$  a un orbital vacío en la capa  $3d$ . En el estado intermedio la energía de transferencia de

carga esta representada como la diferencia entre la energía de transferencia de carga en el estado base  $-2 eV$ , esto es por definición la interacción de Coulomb,  $U$  y  $Q$  el potencial del hueco en capa interna, donde  $U_{pd}$  es  $\sim 2 eV$  más grande que la energía de repulsión  $U_{dd}$  [19].

### 5.5 Ión vanadio con valencia 3+.

Esta discusión se extiende para el ión vanadio que presenta una valencia 3+. Siguiendo el esquema para la aproximación del ión libre. La configuración electrónica para el estado inicial es  $2p^6 3d^2$ . En este caso los orbitales  $d$  están ocupados por dos electrones. Ello conduce a la posibilidad de los siguientes términos energéticos:  $^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P$  y  $^1S$ . Ahora bien, algunos de estos términos violan el principio de exclusión de Pauli, reduciendo el número de términos a  $^3F, ^1D, ^3P, ^1G, y ^1S$  con 45 posibles estados. Al considerar  $J$ , el término de más baja energía es  $^3F_2$  [22, 23].

En la Fig. 5.4 se presenta el desdoblamiento de los términos en simetría  $O$  al incluir los efectos de campo cristalino en simetría  $O_h$ . Se observa que el término  $^3F_2$  (simetría  $O$ ) se desdobla en  $A_2, T_2$  y  $T_1$  en simetría  $O_h$  [22, 23].

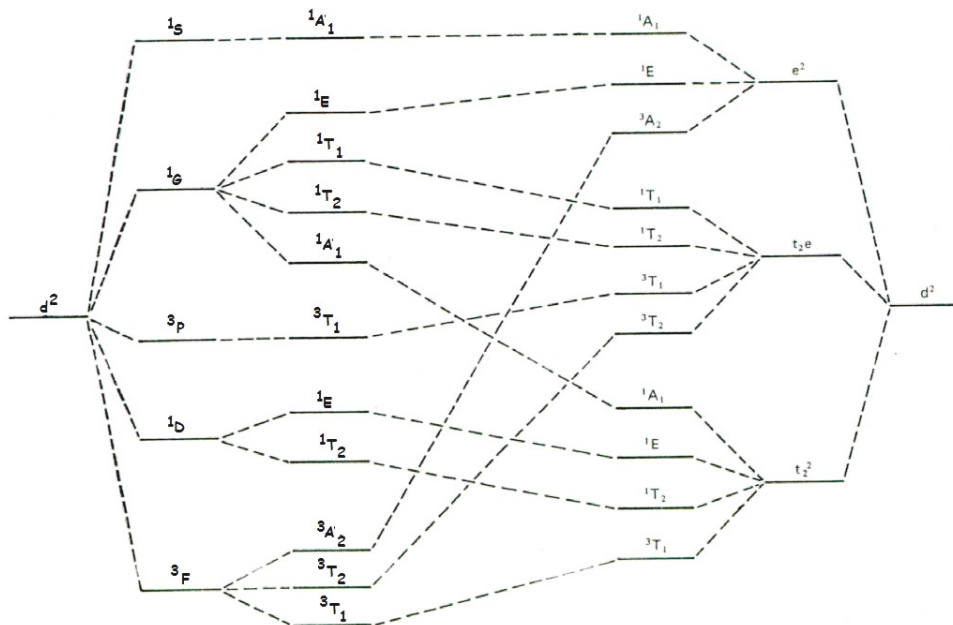


Fig. 5.4 Diagrama de los estados en la configuración electrónica inicial  $2p^6 3d^2$  (valencia 3+) obtenidos al incluir los efectos de campo cristalino para un ión de vanadio [23].

Si bien el procedimiento descrito anteriormente para el estado inicial se puede hacer cuando se incluyen los efectos de campo cristalino, puede llegar a ser bastante complicado para configuraciones  $3d^n$  con  $n > 2$  y sobre todo al incluir los efectos de transferencia de carga. Por ejemplo para describir el estado intermedio representado por la configuración electrónica  $2p^5 3d^3$ . Por lo que existen métodos numéricos más eficientes como lo son los códigos desarrollados por Frank de Groot [1] para realizar el cálculo de multiplete atómico que incluye la aproximación del ión libre, los efectos del campo cristalino y los efectos de transferencia de carga [24-26].

### 5.6 Estado final.

El proceso de decaimiento del electrón en capa  $3d$  para llenar el hueco en la capa  $2p$  del ión vanadio (valencia 5+) está descrito en la aproximación del ión libre como:

$$2p^5 3d^1 \rightarrow 2p^6 3d^0 + h\nu \quad (5.3)$$

y para el ión vanadio con valencia 3+ tenemos:

$$2p^5 3d^3 \rightarrow 2p^6 3d^2 + h\nu \quad (5.4)$$

Para el decaimiento elástico resonante descrito por la ec. 5.3, por conservación de energía y del momento angular total obtenemos el estado final  $^1S_0$ . En simetría  $O_h$  y por efectos del campo cristalino se obtiene el estado denotado por la representación irreducible  $^1A_{1g}$ .

Sin embargo, al incluir los efectos de transferencia de carga descrita por la ec. (5.5)

$$V(3d^1 + 3d^2 \underline{L}) \rightarrow V(3d^0 + 3d^1 \underline{L}) + h\nu \quad (5.5)$$

los posibles estados finales son:

- El estado inicial cuando el proceso es resonante elástico
- Estados por transiciones  $d \rightarrow d$  debido al proceso resonante inelástico
- Estados de transferencia de carga debido al proceso resonante inelástico.

Este esquema es muy semejante para el decaimiento de la ec. (5.4).

### 5.7 Simetría tetragonal $D_{4h}$ .

En el cálculo multiplete con campo cristalino se puede disminuir la simetría de  $O_h$  a la simetría tetragonal  $D_{4h}$ . La idea consiste en añadir más estados de transición para reproducir mejor los resultados experimentales. En simetría  $D_{4h}$  al parámetro  $Dq$  se le añade los parámetros tetragonales denotados como  $Dt$  y  $Ds$  [27-35].

La Tabla 5.2 establece una relación entre los parámetros  $Dq$ ,  $Dt$  y  $Ds$  de la simetría tetragonal  $D_{4h}$  para determinar la energía de los orbitales  $d$ .

Tabla 5.2

$\Gamma$	Energía en términos $D$	Orbitales
$b_1$	$6Dq + 2Ds - 1Dt$	$3d_{x^2-y^2}$
$a_1$	$6Dq - 2Ds - 6Dt$	$3d_{z^2}$
$b_2$	$-4Dq + 2Ds - 1Dt$	$3d_{xy}$
$e$	$-4Dq - 1Ds + 4Dt$	$3d_{xz}, 3d_{yz}$

Determinación de la energía de los orbitales  $3d$  en términos de los parámetros  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  en simetría  $D_{4h}$ .

### 5.8 Cálculos para los compuestos con valencia 5+.

En esta sección se presentan los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  obtenidos para los compuestos  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  que exhiben

una valencia  $V^{5+}$ . La Tabla 5.3 muestra la hibridización de configuraciones en el estado inicial y el intermedio usados en el cálculo.

Tabla 5.3

Edo. inicial		Edo. intermedio
$2p^6 3d^0$	→	$2p^5 3d^1$
↓		↓
$2p^6 3d^1 \underline{L}$	→	$2p^5 3d^2 \underline{L}$

Representación esquemática de la mezcla de configuraciones para un cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$ .

La energía de transferencia de carga en el estado intermedio  $\Delta_{int}$  como se ha mencionado es la diferencia de energía entre el estado inicial (EG) y el estado intermedio (EF) que se mantiene por definición a  $-2 eV$ . La relación entre la hibridización de configuraciones se considero 2:1.

Los estados electrónicos predichos por el cálculo son líneas verticales que aparecen bajo la curva. Cada estado es convolucionado con un perfil de Fano [36 a], este perfil depende del parámetro Lorentziano  $q$  [36 b] y también del ancho  $\Gamma$  de las orillas  $L_{2,3}$ , como referencia se han considerado los valores reportados por M. O. Krause y J. H. Oliver [37, 38]. La suma de todos los perfiles de Fano se convolucionan con una función Gaussiana que representa al ensanchamiento instrumental [39]. Este ensanchamiento instrumental lo denotaremos por G en las siguientes secciones.

### 5.8.1 Cálculo para el compuesto de $V_2O_5$ .

En la Fig. 5.5 se presenta el espectro obtenido en la orilla  $L_{2,3}$  de ión vanadio a través del cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$ . Los resultados obtenidos por el cálculo (línea continua) indican que al incluir los parámetros tetragonales  $D_t$  y  $D_s$  encontramos una mejor aproximación al espectro experimental (línea punteada). Estos resultados muestran que el ión vanadio está localizado en un entorno octaédrico distorsionado y que los efectos de transferencia de carga son importantes.

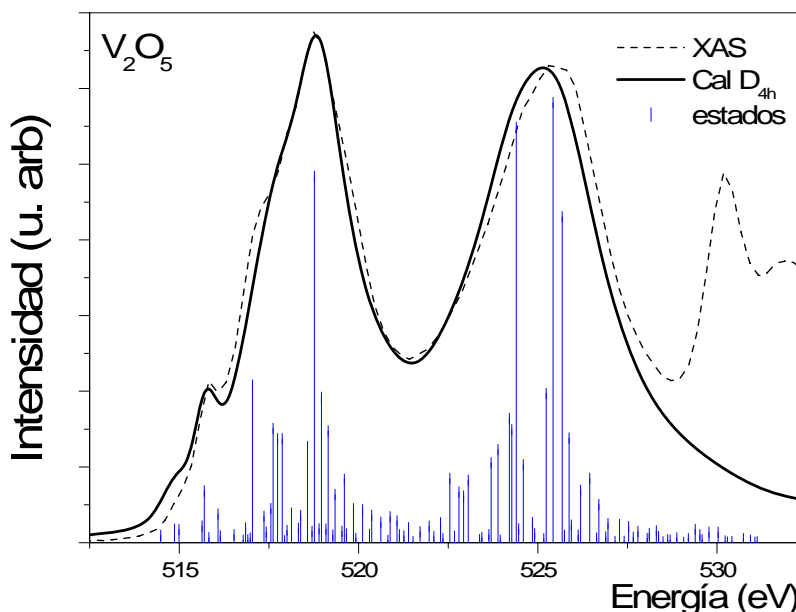


Fig. 5.5. Espectro de absorción obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $V_2O_5$ .

En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros en simetría tetragonal ( $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$ ) usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga y los valores del ancho,  $\Gamma$ . Los intervalos de energía para  $\Gamma$  son: 510-516 eV; 516-521 eV; 521-542 eV y están convolucionados con  $q = 29$ .  $G$  es igual a 0.40 eV. Las integrales de Slater se redujeron al 70%.

Tabla 5.4

Compuesto	$V_2O_5$		
<b>10 Dq</b>	1.0		
<b>Ds</b>	0.00		
<b>Dt</b>	0.50		
$\Gamma$	0.12	0.60	1.20

Parámetros para el cálculo multiplete con transferencia de carga y valores Lorentizanos  $\Gamma$ .

Entonces los parámetros en simetría tetragonal y los efectos de transferencia de carga en el cálculo multiplete reproducen los umbrales y “las jorobas” en la orilla  $L_3$  que se deben a los estados de transferencia de carga y el ensanchamiento de la orilla  $L_2$ . El cálculo también genera el peso de la hibridización de las configuraciones electrónicas:  $d^0$  y  $d^1L$  resultando en 49.8 % y 50.2 % respectivamente. Esto quiere decir que el electrón que llena el hueco  $2p$  en el ión vanadio proviene por transferencia de carga de uno de los ligandos (oxígeno), en consecuencia el carácter que exhibe este compuesto es ligeramente más covalente, debido a la fuerte hibridización entre los orbitales  $2p$  de oxígeno y  $3d$  de vanadio. Este resultado está de acuerdo con lo reportado por M. Abbate [40]. En general, hay buen acuerdo entre el espectro teórico y el experimental.

### 5.8.2 Cálculo para el compuesto de $YVO_4$ preparado por RES y SGPA.

En la Tabla 5.5 se presentan los valores de los parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga para los compuestos de  $YVO_4$  preparados por RES y SGPA con valores para EG=3 y para EF=1. Los intervalos de energía para  $\Gamma$  son: 512-518 eV; 518-520 eV; 520-527 eV; 527-542 eV y están convolucionados con  $q = 99$ .  $G$  es igual a 0.40 eV.

Tabla 5.5

Compuesto	$YVO_4$ RES				$YVO_4$ SGPA			
<b>10 Dq</b>	1.5				1.4			
<b>Ds</b>	0.00				0.00			
<b>Dt</b>	0.24				0.24			
$\Gamma$	0.11	0.29	0.95	0.25	0.11	0.26	0.78	0.25

Parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga y valores  $\Gamma$ .

En la Fig. 5.6 se muestran los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES. Los parámetros de la Tabla 5.5 predicen que los orbitales  $b_2$ ,  $a_1$ ,  $e$  y  $b_1$  [41] están localizados en la orilla  $L_3$ : en 516.64 eV, 517.14 eV, 518.76 eV y en 519.24 eV. Para la orilla  $L_2$  el cálculo los predice en: 523.80 eV, 524.04 eV, 525.42 eV y en 525.96 eV.

La Fig. 5.7 muestra los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. En la orilla  $L_3$  se predice que los orbitales  $b_2$ ,  $a_1$ ,  $e$  y  $b_1$  [41] están localizados en: 516.66 eV, 517.14 eV, 518.70 eV y en 519.24 eV. Los parámetros en este cálculo son insuficientes para reproducir la estructura de la orilla  $L_2$ . Para la orilla  $L_2$  se encontraron en: 524.04 eV, 524.34 eV, 525.48 eV y en 525.96 eV.

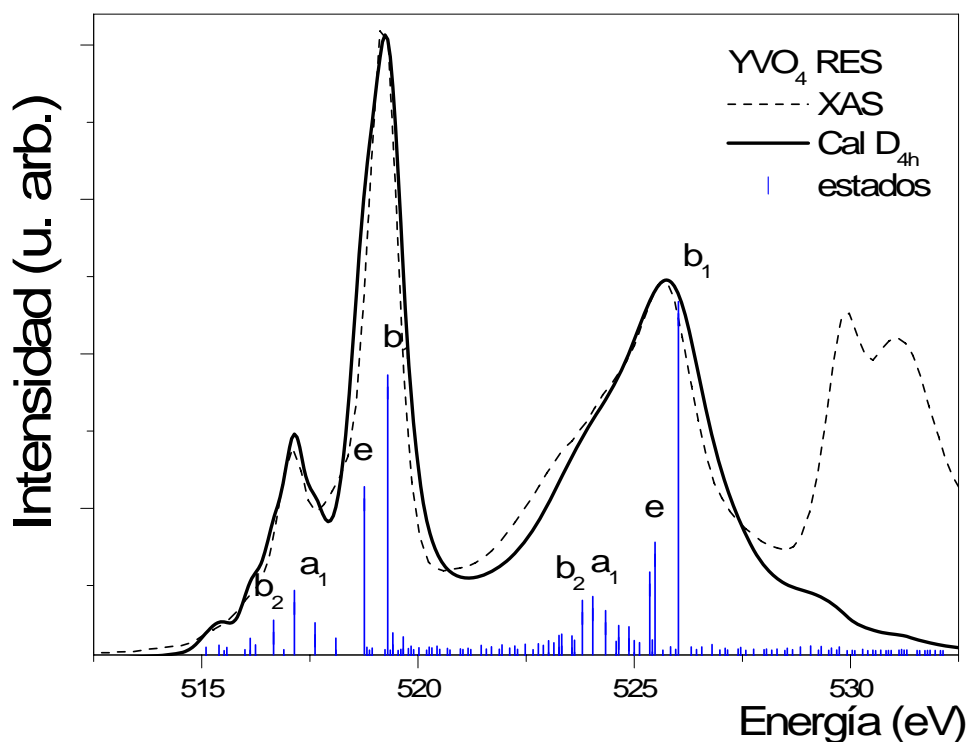


Fig. 5.6. Espectro de absorción para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  (línea continua) y su comparación con el experimental (línea punteada).

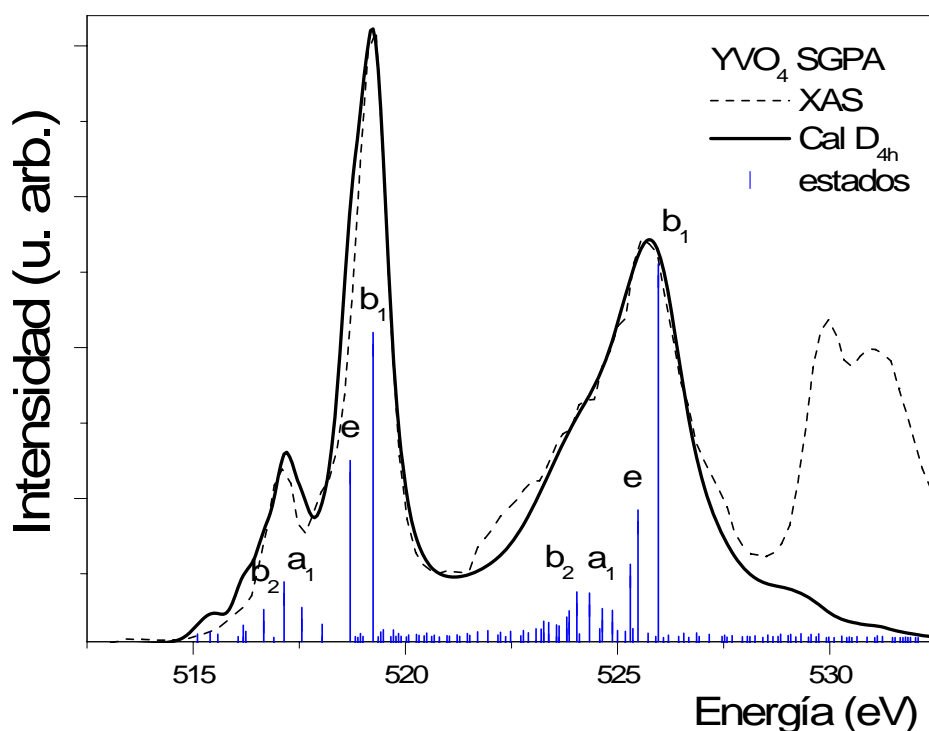


Fig. 5.7. Espectro de absorción para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  (línea continua) y su comparación con el experimental (línea punteada).

El peso de las configuraciones  $d^0$  y  $d^1\bar{L}$  son: 65.3% 34.7%. Este resultado indica que el carácter del compuesto es iónico debido a que el hueco  $2p$  es llenado por un electrón de la capa  $3d$  del ión vanadio. En general, los espectros obtenidos por el cálculo están en buen acuerdo con el experimento.

### 5.8.3 Cálculo para el compuesto de $LaVO_4$ preparado por RES y SGPA.

Se fijaron los valores para EG=3 y para EF=1. En la Tabla 5.6 se resumen los valores de los parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga para los compuestos de  $LaVO_4$  preparados por RES y SGPA. Los intervalos de energía para  $\Gamma$  son: 512-518 eV; 518-520 eV; 520-527 eV; 527-542 eV y son convolucionados con  $q = 99$ .  $G = 0.40$  eV. Las integrales de Slater se redujeron al 65%.

Tabla 5.6

Compuesto	$LaVO_4$ RES				$LaVO_4$ SGPA			
<b>10 Dq</b>	1.45				1.5			
<b>Ds</b>	0.00				0.00			
<b>Dt</b>	0.16				0.16			
$\Gamma$	0.11	0.20	0.70	0.25	0.11	0.13	0.66	0.25

Parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga y valores  $\Gamma$ .

En la Fig. 5.8 se muestran los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES. Los parámetros de la Tabla 5.6 predicen que los orbitales  $b_2$ ,  $a_1$ ,  $e$  y  $b_1$  están localizados en la orilla  $L_3$  en: 516.73 eV, 517.09 eV, 518.77 eV y en 519.13 eV. Para la orilla  $L_2$  el cálculo los predice en: 523.75 eV, 523.99 eV, 525.49 eV y en 525.85 eV.

La Fig. 5.9 muestra los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA. En la orilla  $L_3$  se predicen a los orbitales  $b_2$ ,  $a_1$ ,  $e$  y  $b_1$ :  $t_{2g}$  en: 516.67 eV, 517.09 eV, 518.77 eV y en 519.19 eV. Para la orilla  $L_2$  se predicen en: 523.39 eV, 523.93 eV, 525.55 eV y en 525.85 eV.

El resultado para el peso de las configuraciones  $d^0$  y  $d^1\bar{L}$  es igual que para los compuestos de  $YVO_4$ : 65.3% 34.7%, este resultado indica que también exhibe un carácter iónico. El perfil que presenta el espectro TEY es muy parecido al reportado por L. F. Kourkoutis [42] con la técnica de EELS, sin embargo, los resultados experimentales no han sido interpretados en términos del cálculo que proponemos en este trabajo.

La comparación entre los espectros calculados de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  muestra que el valor del parámetro tetragonal  $D_t$  es 1.5 más grande en  $YVO_4$  respecto al valor usado en  $LaVO_4$  y para reproducir el ensanchamiento  $\Gamma$  en la orilla  $L_2$  se requiere de 1.3 veces más ancho en  $YVO_4$  que en  $LaVO_4$ . Estos resultados están relacionados con las diferencias en las intensidades de los espectros TEY que mencionamos en el capítulo 4. Se concluye que a través de este cálculo los compuestos de  $YVO_4$  ( $D_{4h}$ ) y  $LaVO_4$  ( $C_{2h}$  con tendencia a  $D_{4h}$  por la discusión presentada en el capítulo 2) muestran un carácter fuertemente iónico. En general, los espectros obtenidos por el cálculo están en buen acuerdo con el experimento.

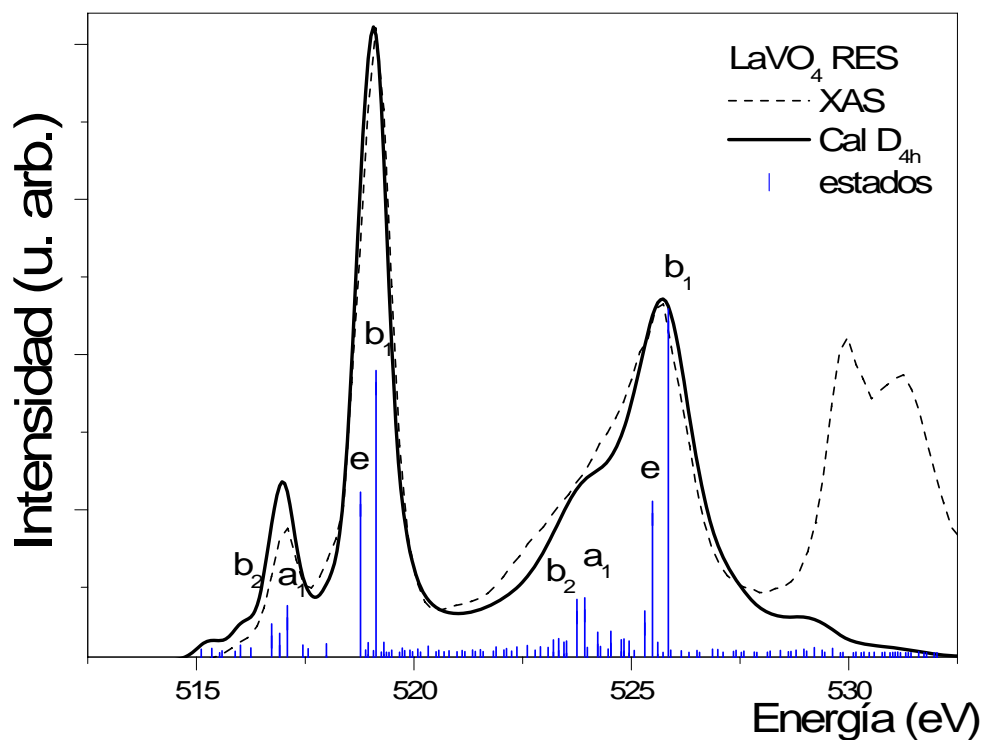


Fig. 5.8. Espectro de absorción para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  (línea continua) y su comparación con el experimental (línea punteada).

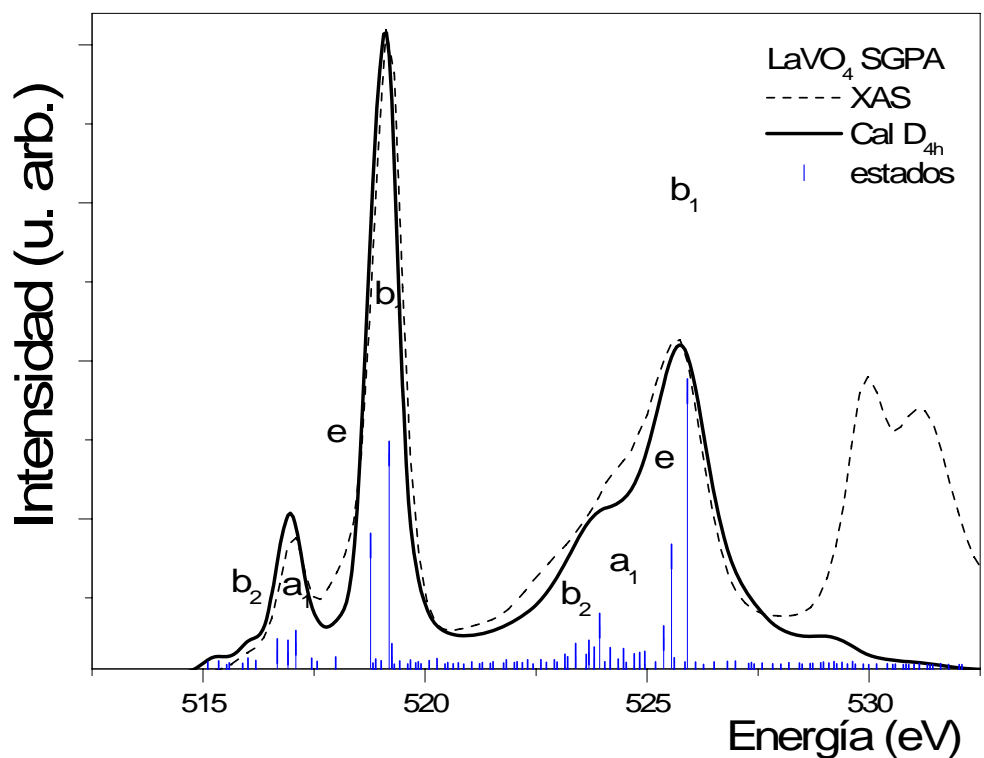


Fig. 5.9. Espectro de absorción para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  (línea continua) y su comparación con el experimental (línea punteada).



## 5.9 Cálculos para los compuestos con valencia 3+.

En esta sección se presentan los resultados del cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  obtenidos para los compuestos  $VF_3$ ,  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  que exhiben una valencia  $V^{3+}$ . La Tabla 5.7 representa la hibridización de las configuraciones electrónicas en el estado inicial y el estado intermedio usadas en el cálculo.

Tabla 5.7

Edo. inicial		Edo. intermedio
$2p^6 3d^2$	→	$2p^5 3d^3$
↓		↓
$2p^6 3d^3 \underline{L}$	→	$2p^5 3d^4 \underline{L}$

Representación esquemática de la mezcla de configuraciones para un cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$ .

Siguiendo el mismo esquema de trabajo presentado para los compuestos que exhiben valencia 5+, se mantuvo la diferencia de energía de 2 eV entre EG y EF así como la relación 2:1 entre la mezcla de configuraciones. Nuevamente los estados electrónicos predichos por el cálculo aparecen como líneas verticales bajo la curva. Cada estado fue convolucionado con un perfil de Fano [36 a], reportándose el parámetro Lorentziano  $q$  [36 b] y también el ancho  $\Gamma$  de las orillas  $L_{2,3}$ , (tomando como referencia los valores reportados por M. O. Krause y J. H. Oliver [37, 38]). La suma de todos los perfiles de Fano se convolucionaron con una función Gaussiana que representa al ensanchamiento instrumental [39].

### 5.9.1 Cálculo para el compuesto de $VF_3$ .

En la Fig. 5.10 se presenta el espectro de absorción para la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio en el compuesto de  $VF_3$  obtenido por el cálculo multiplete (línea continua) con transferencia de carga en simetría  $O_h$  y se compara con el espectro TEY (línea punteada).

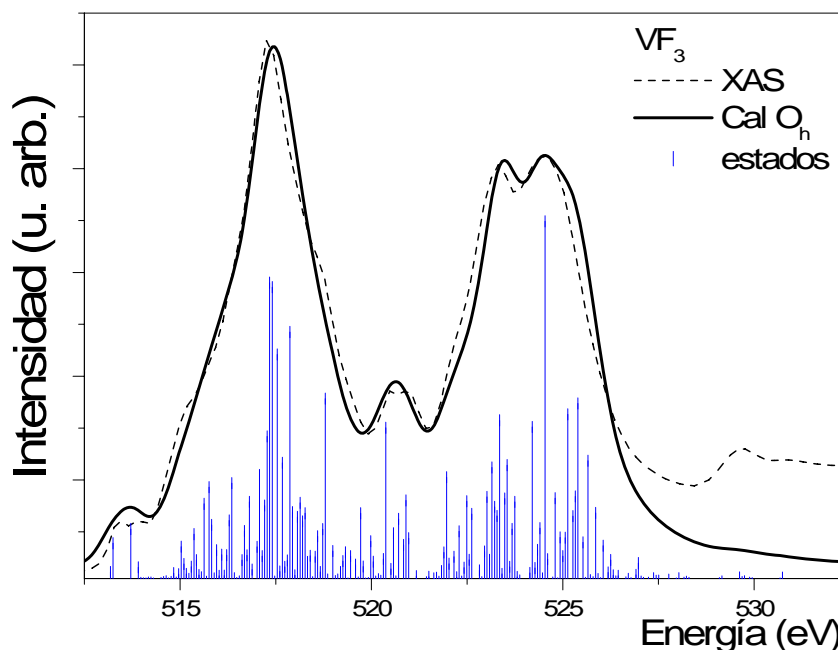


Fig. 5.10. Espectro de absorción para el compuesto de  $VF_3$  (polvos) obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $O_h$ .

En la Tabla 5.8 se resumen los valores de los parámetros en simetría  $O_h$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $VF_3$  con valores para EG=3 y para EF=1. Los intervalos de energía para  $\Gamma$  son: 510.5-514.5 eV; 514.5-518.1 eV; 518.1-543.5 eV y están convolucionados con  $q = 11$ . G es igual a 0.40 eV. Las integrales de Slater se redujeron al 80% [43].

Tabla 5.8

Compuesto	$VF_3$		
<b>10 Dq</b>	1.4		
<b>Ds</b>	0.00		
<b>Dt</b>	0.00		
$\Gamma$	0.11	0.62	0.40

Parámetros para el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  y valores  $\Gamma$ .

Los resultados obtenidos por el cálculo a través de los valores del parámetro 10  $Dq$  en simetría  $O_h$ ; la inclusión de los efectos de transferencia de carga y los valores  $\Gamma$  encontramos un buen acuerdo con el espectro experimental al reproducirse los umbrales y “las jorobas” en las orillas  $L_3$  y  $L_2$ , así como el estado que aparece entre el final de la orilla  $L_3$  y el inicio de la orilla  $L_2$  (en 521.19 eV) que como hemos mencionado es una de las características que exhibe un compuesto con valencia 3+. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por A. Tanaka [44] al inferir que el ión vanadio está en un entorno octaédrico. El peso de las configuraciones  $d^2$  y  $d^3\bar{L}$  es 57.18% y 42.82% mostrando el carácter iónico que es de esperarse para este compuesto por la presencia de fluór [44].

### 5.9.2 Cálculo para el compuesto de $YVO_3$ RES y SGPA.

La Tabla 5.9 muestra los parámetros usados en cálculo multiplete con transferencia de carga. Se especifica los intervalos de energía  $\Gamma$  y el parámetro  $q$ . G es igual a 0.40 eV. Los valores para EG=0.20 eV y para EF=-1.8 eV. Las integrales de Slater se redujeron al 70%.

Tabla 5.9

Compuesto	$YVO_3$ RES					$YVO_3$ SGPA				
<b>10 Dq</b>	1.5					1.2				
<b>Ds</b>	0.14					0.00				
<b>Dt</b>	0.00					0.00				
$\Gamma$	0.11 511.1	0.34 515.6	0.69 517.1	0.87 519.1	0.46 522.6	0.11 510.2	0.86 514.2	0.24 517.8	0.36 518.2	0.44 521.2
q	11	29	99	29	29	11	11	11	999	11

Valores para los parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga, valores  $\Gamma$ , intervalo de energía y valores del parámetro  $q$ .

El cálculo multiplete con transferencia de carga para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES se realiza en simetría  $D_{4h}$  variando únicamente el parámetro  $Ds$ . En la Fig. 5.11 se muestra el espectro obtenido por el cálculo (línea continua) y el espectro experimental (línea punteada). El resultado de los pesos de las configuraciones son: 49.81 % para  $d^2$  y 50.19 % para  $d^3\bar{L}$  indica que este compuesto exhibe un carácter covalente.

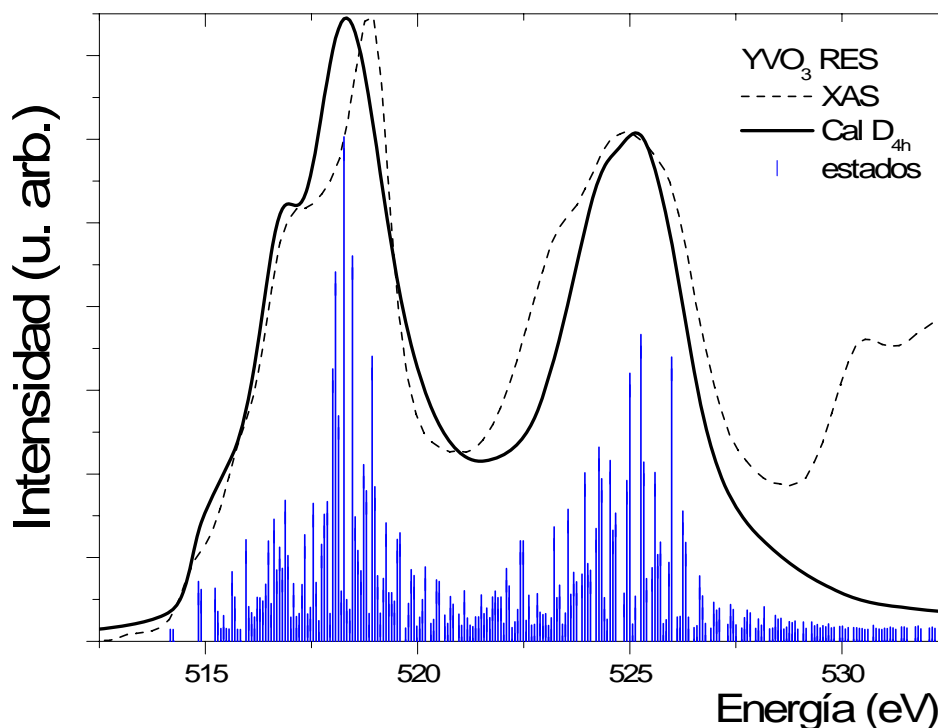


Fig. 5.11. Comparación del espectro obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES (línea continua) y el espectro experimental (línea punteada).

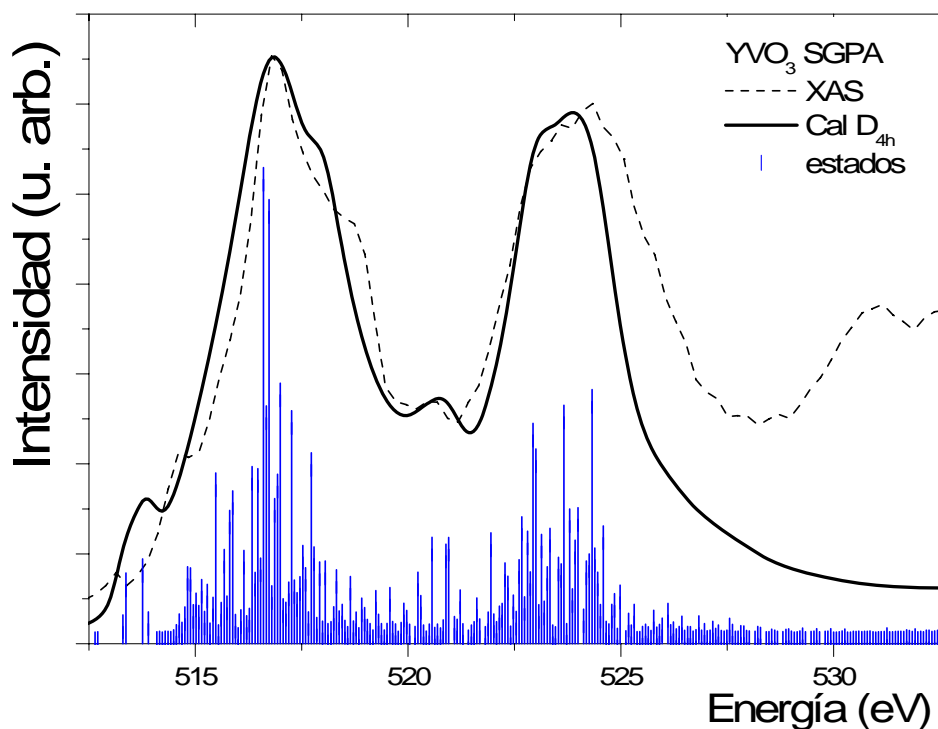


Fig. 5.12. Comparación del espectro obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA (línea continua) y el espectro experimental (línea punteada).

Para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA los cálculos se realizan en simetría  $Oh$ , este resultado está de acuerdo con lo reportado por H. F. Pen *et al.* [45]. En la Fig. 5.12 se muestran los resultados obtenidos por el cálculo (línea punteada) y el espectro

experimental (línea punteada). Entre el final de la orilla  $L_3$  y el inicio de la orilla  $L_2$  aparece el estado (en 520.87 eV) característico de los compuestos con valencia 3+. El resultado de los pesos de las configuraciones son: 49.61 % para  $d^2$  y 50.39 % para  $d^3\bar{L}$  muestra que en estos compuestos la hibridización de los orbitales  $2p$  del oxígeno y  $3d$  del vanadio es muy importante debido a su carácter covalente.

### 5.9.3 Cálculo para el compuesto de $LaVO_3$ preparado por RES y SGPA.

La Tabla 5.10 muestra los parámetros usados en cálculo multiplete con transferencia de carga. Se especifica los intervalos de energía  $\Gamma$  y el parámetro  $q$ .  $G$  es igual a 0.40 eV. Los valores para  $EG=0.20$  eV y para  $EF=-1.8$  eV. Las integrales de Slater se redujeron al 70%.

Tabla 5.10

Compuesto	$LaVO_3$ RES 70997070					$LaVO_3$ SGPA 70997070				
<b>10 Dq</b>	1.4					1.4				
<b>Ds</b>	0.18					0.18				
<b>Dt</b>	0.02					0.02				
$\Gamma$	0.12 512	0.70 516	0.30 517.5	0.50 519.5	0.40 523	0.12 512	0.70 514	0.30 519.6	0.55 520	0.33 523
$q$	11	11	29	29	11	11	11	29	29	11

Valores para los parámetros en simetría  $D_{4h}$  usados en el cálculo multiplete con transferencia de carga, valores  $\Gamma$ , intervalo de energía y valores del parámetro  $q$ .

En la Fig. 5.13 se presenta el resultado del cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES (línea continua) Estos resultados predicen estados que reproducen los umbrales y las jorobas en la orilla  $L_3$  y en la orilla  $L_2$ . Los pesos de las configuraciones (49.53 % para  $d^2$  y de 50.47% para  $d^3\bar{L}$ ) muestran nuevamente que el carácter covalente debido a la hibridización de los orbitales  $2p$  de oxígeno y  $3d$  de vanadio es importante.

Los resultados por el cálculo (línea continua) para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA se muestran en la Fig. 5.14 y se comparan con el espectro experimental (línea punteada). Los pesos de las configuraciones 49.53 % para  $d^2$  y de 50.47% para  $d^3\bar{L}$  están de acuerdo el resultado previo.

En general hay buen acuerdo entre el espectro teórico y el experimental debido a que el ión vanadio está en un entorno octaédrico distorsionado ( $D_{4h}$ ) para ambas muestras. En un trabajo reportado por R. J. O. Mossaneck *et al.* para monocristales [46], muestra resultados por este cálculo con un parámetro  $10Dq = 1.8$  en simetría  $O_h$ . Consideramos que la diferencia en los resultados es debida al método de preparación y que nuestras muestras son policristalinas. Un resultado aún no reportado acerca de estos compuestos son los espectros de emisión que serán discutidos en el siguiente capítulo.

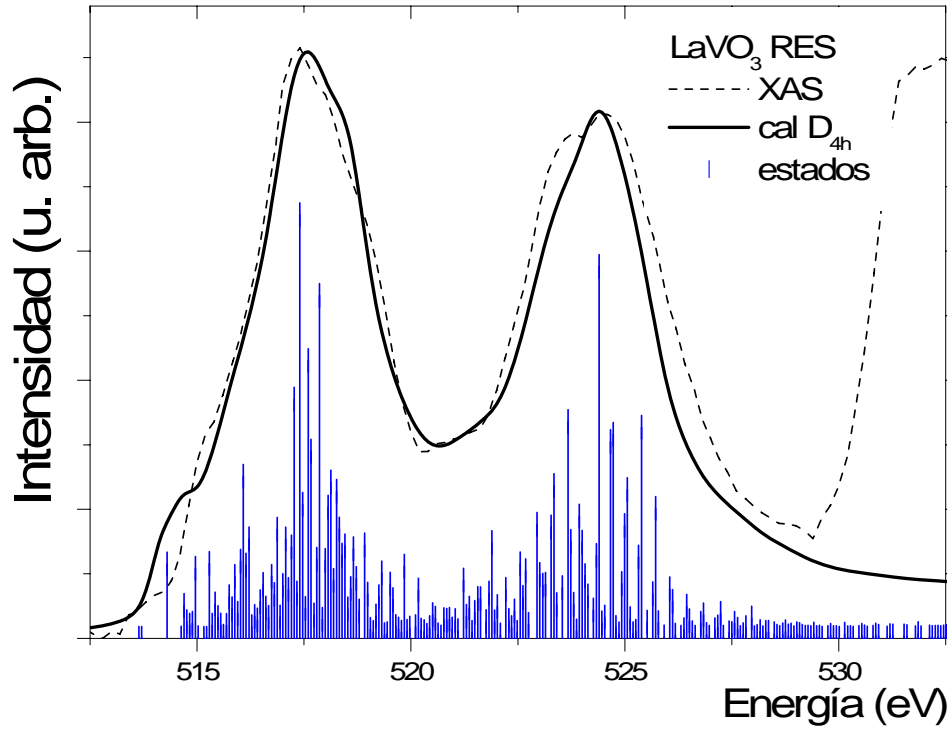


Fig. 5.13. Comparación del espectro obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES (línea continua) y el espectro experimental (línea punteada).

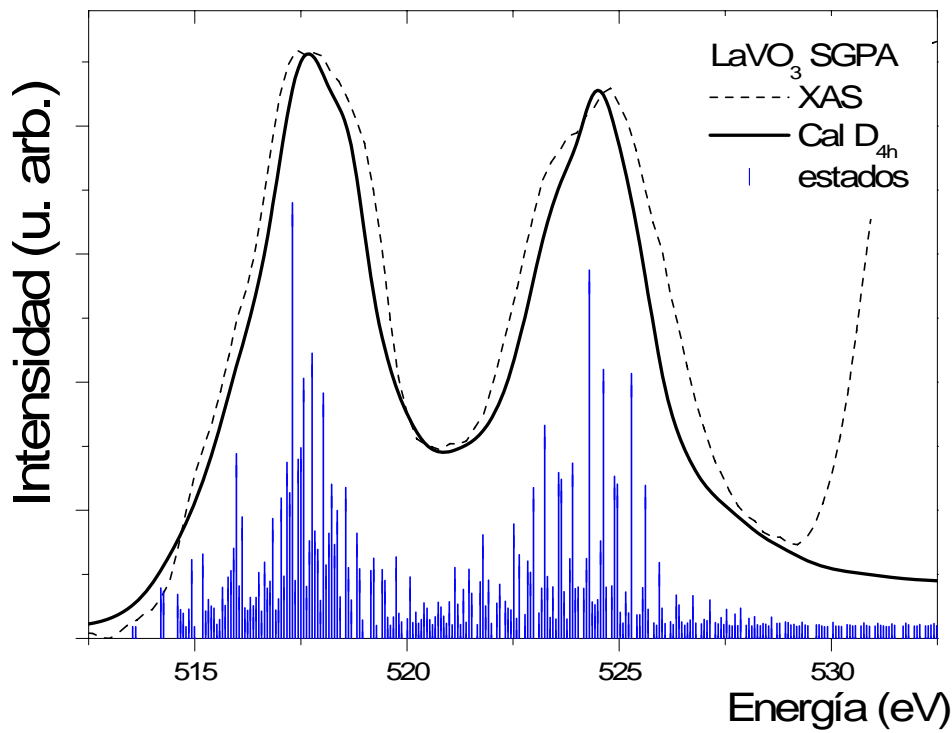


Fig. 5.14. Comparación del espectro obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGPA (línea continua) y el espectro experimental (línea punteada).

## 5.10 Conclusiones

La interpretación de los espectros XAS se realizó a través del cálculo multiplete con transferencia de carga encontrándose en los compuestos que exhiben una valencia ( $V^{5+}$ ,  $d^0$ ) que:

- El espectro calculado para  $V_2O_5$  se obtuvo al plantear una simetría  $D_{4h}$  encontrándose buen acuerdo con el experimental. El parámetro tetragonal que se varió fue el  $D_t$  el cual indica que hay distorsión en los tetraedros que rodean al ión de vanadio. La inclusión de los efectos de transferencia de carga indicaron que hay una fuerte hibridización de los orbitales  $2p$  del oxígeno y  $3d$  del vanadio estableciéndose que el compuesto de  $V_2O_5$  presenta un carácter covalente.
- Los espectros calculados para los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  preparados por RES y SGPA mostraron buen acuerdo con el experimento al plantearse en simetría  $D_{4h}$ . El valor del parámetro tetragonal  $D_t$  es menor en  $LaVO_4$  respecto al compuesto de  $YVO_4$ , debido a la distorsión de la estructura monoclinica. El peso de la mezcla de configuraciones indicó que ambos compuestos exhiben un carácter iónico. En menor medida los estados de transferencia de carga también son importantes para reproducir el espectro experimental. Por otro lado, se identificó un ensanchamiento en la orilla  $L_2$  que se reprodujo al incrementar en una proporción ~3:1 el valor  $\Gamma$  en la orilla  $L_2$  respecto a l valor  $\Gamma$  de la orilla  $L_3$ . Este efecto se debe al proceso de Coster-Kronig.

En los resultados obtenidos por el cálculo los compuestos que exhiben una valencia ( $V^{3+}$ ,  $d^2$ ) mostraron que:

- El espectro calculado para el compuesto de  $VF_3$  ( $V^{3+}$ ,  $d^2$ ) muestra un carácter iónico en simetría  $O_h$  con estados de transferencia de carga encontrándose buen acuerdo con el experimental.
- Los espectros calculados para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  preparados por RES y SGPA mostraron buen acuerdo con el resultado experimental. El peso de las configuraciones indica que ambos compuestos exhiben un carácter covalente debido a la fuerte hibridización de los orbitales  $2p$  de oxígeno y  $3d$  de vanadio. Hay una importante contribución de los estados de transferencia de carga en ambos compuestos. El espectro teórico de la muestra preparado por RES se obtuvo en simetría  $D_{4h}$  con la variación del parámetro de desdoblamiento tetragonal  $D_s$ . Mientras que el espectro para la muestra obtenida por SGPA se trabajó en simetría  $O_h$ . Esto se debió a que la muestra RES presenta una fuerte mezcla de estados con valencia  $3+$  y  $5+$  sobre la superficie probablemente debido a la inhomogeneidad química resultado del tratamiento térmico durante la reducción del compuesto  $YVO_4$  para obtener  $YVO_3$ .

## 5.11 Referencias.

[1] F. M. F. de Groot., Manual de usuario sitio url:<http://www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot/> [consultada 15 febrero 2007]. El programa multiplete atómico TTRCG, originalmente llamado RCG9 lo escribió R. D. Cowan y colaboradores, véase referencia 24 en este capítulo. El programa fue modificado por B. T. Thole. Los programas multiplete con campo

- cristalino se basan en el programa escrito por P. H. Butler y fueron modificados por B. T. Thole y F. M. F. de Groot. El programa multiplete con transferencia de carga TTBAN es escrito por B. T. Thole y H. Ogasawara (1990-1992). El programa de graficado TTPLO lo escribió B. Searle (1991) y fue modificado por F. M. F. de Groot y S. Butorin.
- [2] J. R. Gispert., Química de Coordinación. Ediciones Omega, Barcelona. España 2000.
- [3] I. N. Levine., Química Cuántica, 5<sup>ta</sup> edición. Prentice Hall. México 2001.
- [4] G. W. Castellan., Fisicoquímica 2<sup>da</sup> edición, Addison-Wesley Iberoamericana. México, 1987.
- [5] J. Zaanen, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B* 1985, **32**, 8, 4905-4913
- [6] C. Kittel., Introducción a la Física del Estado Sólido 3<sup>a</sup> edición Editorial Reverté S. A. Barcelona España, 1995
- [7] F. M. F. de Groot., *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1779-1808
- [8] F. M. F. de Groot., *Coord. Chem. Rev.* 2005, **249**, 31.
- [9] R. H. Pretucci, W. S. Harwood, F. G. Herring., Química General 8<sup>va</sup> edición. Prentice Hall. México 2002.
- [10] W. Harrison., Electronic Structure and Properties of Solids. Freeman, San Francisco, 1980
- [11] A. F. Wells., Structural Inorganic Chemistry 3<sup>rd</sup> ed. Clarendon, Oxford, 1962
- [12] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Petersen., *Phys. Rev. B*, 1989, **40** 8 5715-5723
- [13] F. M. F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate., J. C. Fuggle., *Phys. Rev. B* 1993, **48**, 4, 2074-2080
- [14] P. García-Fernández, J. M. García-Lastra, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno., *Chem. Phys. Lett.* 2006, **426**, 91-95
- [15] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle., *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 2, 928-937
- [16] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 9, 5459-5468
- [17] K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, (Ed) "Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths. V 23" Elsevier Science B. V. Chapter **155** C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, 1996.
- [18] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kitamura. Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals Academic, New York, 1970
- [19] F. M. F. de Groot., *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 1994, **67**, 529-622
- [20] I. Pollini, A. Mosser, J. C. Parlebas., *Physics Reports* 2001, **355**, 1-72
- [21] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen., *Phys. Rev. Lett.* 1985, **55**, 4, 418-421
- [22] C. J. Ballhausen. An Introduction to ligand Filed Theory. Mc-Graw Hill, New York, 1962
- [23] M. Weissbluth., Atoms and Molecules. Academic Press. New York, 1978
- [24] R. D. Cowan., The theory of atomic structure and spectra. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [25] B. T. Thole, R. D. Cowan, G. A. Sawatzky, J. Fink, J. C. Fuggle., *Phys. Rev. B* 1985, **31**, 6856
- [26] F. M. F. de Groot, A. Kotani., Core Level Spectroscopy Solids. CRC Press Taylor and Francis Group. New York. 2008
- [27] J. Stohr, H. König., *Phys. Rev. Lett.* 1985, **75**, 20, 3748
- [28] Z. -Y. Yang, Q. Wei., *Physica B*, 2005, **370**, 137-145
- [29] K. Keeton, B. F. Chou, A. B. P. Lever., *Canadian Journal of Chemistry*, 1971, **49**, 192-198
- [30] J. R. Perumareddi., *J. Phys. Chem.* 1967, **71**, 10, 3144-3154.
- [31] P. F. Schofield, G. van der Laan, C. M. B. Henderson, G. Cressey. *Mineralogical Magazine*. 1998, **62**(1), 65-75
- [32] K. Shaughnessy., Chapter 1: Structure and Bonding. The University of Alabama, Tuscaloosa, AL. Spring 2006
- [33] C. Theil, J. van Elp, F. Folkmann., *Phys. Rev. B*. 1999, **59**, 12, 7931-7936
- [34] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, M. Verdaguer., *Phys. Rev. B*. 1988, **37**, 11, 6587-6589
- [35] L. Dubicki, R. L. Martin., *Aust. J. Chem.* 1969, **22**, 839-846

- [36 a] U. Fano. *Phys. Rev.* 1961, **124**, 6, 1866-1878. [b] El perfil de Fano tiene la forma  $f(q, \Gamma, E) = \frac{(q+x)^2}{1+x^2}$  donde  $x = \frac{E - E_c}{\Gamma/2}$ . El parámetro  $q$  indica si la función se aproxima a una Lorentziana en el límite  $q \geq 1$ ,  $q=1$  da un perfil de Fano asimétrico;  $\Gamma$  es el ancho natural de la orilla,  $E_c$  es la energía asociada a cada estado,  $E$  es la energía de excitación. M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson, T. Wiell, N. Wassdahl, O. Karis, A. Föhlich, N. Martensson., *Phys. Rev. Lett.* 1997, **78**, 5, 967-970
- [37] M. O Krause, J. H. Oliver., *J. Phys. Chem. Ref Data* 1979, **8**, 329
- [38] M. O. Krause., *J. Phys. Chem. Ref Data* 1979, **8**, 307-327
- [39] S. M. Butorin, T. Kaurila, L. I. Johansson., *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 1999, **101-103**, 739-743
- [40] M. Abbate., *Braz. J. Phys.* 1994, **24**, 3 785-795
- [41] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters., *Phys. Rev.* 1967, **155**, 2., 178-187
- [42] L. F. Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, D. A. Muller., *Phys. Rev Lett.* 2006, **97**, 256803
- [43] G. van der Laan, I. W. Kirkman., *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992, **4**, 4189-4204
- [44] A. Tanaka, T. Jo., *J. Phys Soc. Jpn.* 1992, **61**, 6 2040-2047
- [45] H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11, 7422-7432
- [46] R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, F. C. Vicentin., *Phys. Rev. B* 2008, **78**, 075103



## Discusión de los resultados

En este capítulo discutimos el ensanchamiento en la orilla  $L_2$  derivado del proceso de Coster-Kronig y que fue observado en los espectros XAS de los vanadatos con valencia 5+. Comparamos este resultado con el compuesto de referencia  $V_2O_5$ . Los espectros XES confirman el decaimiento del electrón vía Coster-Kronig, este resultado nos permite distinguir entre un proceso de decaimiento espectador y uno donde el electrón es participante. Estos resultados permiten también estudiar la dinámica de los procesos de relajación como son: el Coster-Kronig; Auger y emisión de rayos-X. Por otro lado, se presentan los espectros RIXS y ahí se identifican los estados de inversión de espín; los estados de transferencia de carga, el Coster-Kronig. En los compuestos con configuración  $d^2$  se identificaron las transiciones  $d \rightarrow d$ . y una contribución importante de los efectos de transferencia de carga. Se presenta el análisis de las curvas de dispersión y se presentan los valores de la brecha prohibida para todos los compuestos.

### 6.1 Compuestos con valencia $V^{5+}$ , y configuración electrónica $d^0$ .

Los resultados en los espectros de emisión para los compuestos con valencia 5+ permitieron la identificación de los siguientes procesos:

- La emisión elástica es decir cuando la energía del fotón emitido es la misma que la energía del fotón de entrada.
- La emisión inelástica debida a estados con inversión de espín (o spin flip) [1, 2], es decir, en un espectro de emisión se identifica el estado base de máximo espín (tripleto  $S=0$ ). Esto es, la energía de intercambio hace que haya una interacción intra-atómica fuerte que tiende a alinear a los espines. En el decaimiento por emisión de rayos-X se podrá entonces producir estados de la configuración  $d^0$  en la que no todos los espines están alineados véase Fig. 6.1 (a). La energía que se pierde entre el fotón incidente y el fotón que sale indica la energía necesaria para “voltear” un espín de vanadio (singlete  $S=1$ ) [3]. Estos estados se localizan en  $\sim 2$  eV de la emisión elástica.
- El decaimiento del electrón vía un proceso conocido como Coster-Kronig (que no es un proceso radiativo, es decir, no se emite un fotón de salida) [4, 5]. En este proceso un electrón de la capa  $2p_{1/2}$  (que genera la orilla  $L_2$ ) se promueve a un estado intermedio por un fotón de entrada  $h\nu_1$ , tal como se describe en la ec. 6.1, en esta expresión se incluyen los efectos de transferencia de carga.

$$V [2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 (3d^0 + 3d^1 \underline{L})] + h\nu_1 \rightarrow V [2p_{1/2}^1 2p_{3/2}^4 (3d^1 + 3d^2 \underline{L})] \quad (6.1)$$

donde  $\underline{L}$  es el hueco en el ligando

Luego un electrón decae de la capa  $2p_{3/2}$  (orilla  $L_3$ ) para llenar el hueco producido en la capa  $2p_{1/2}$  (C-K) y un electrón que se encuentra en la banda de valencia ( $e_{CK}^-$ ) es promovido al continuo por conservación de la energía [6-9], este proceso está descrito en la ec. 6.2.

$$V [2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 (3d^1 \underline{L} + 3d^2 \underline{LL})] + e^-_{CK} \quad (6.2)$$

Finalmente un fotón  $h\nu_2$  se emite al decaer un electrón  $3d$  para llenar el hueco en la capa  $L_3$ .

$$V [2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 (3d^1 (a_1, b_1) \underline{L} + 3d^2 \underline{LL})] \rightarrow h\nu_2 + V [2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 (3d^0 \underline{L} + 3d^1 \underline{LL})] \quad (6.3)$$

En la Fig. 6.1 (b) se presenta un diagrama esquemático del proceso de decaimiento de tipo Coster-Kronig. Esta discusión se ampliará en la sección 6.6 para estudiar los procesos dinámicos de relajación.

Recordemos que en el capítulo 4, el Coster-Kronig se identificó con el ensanchamiento de la orilla  $L_2$  en absorción y en los espectros de emisión se observó que conforme se va excitando en la orilla  $L_2$ , un pico en la banda  $L_\beta$  va incrementando su intensidad, al mismo tiempo este pico se alinea con la orilla  $L_3$  en absorción.

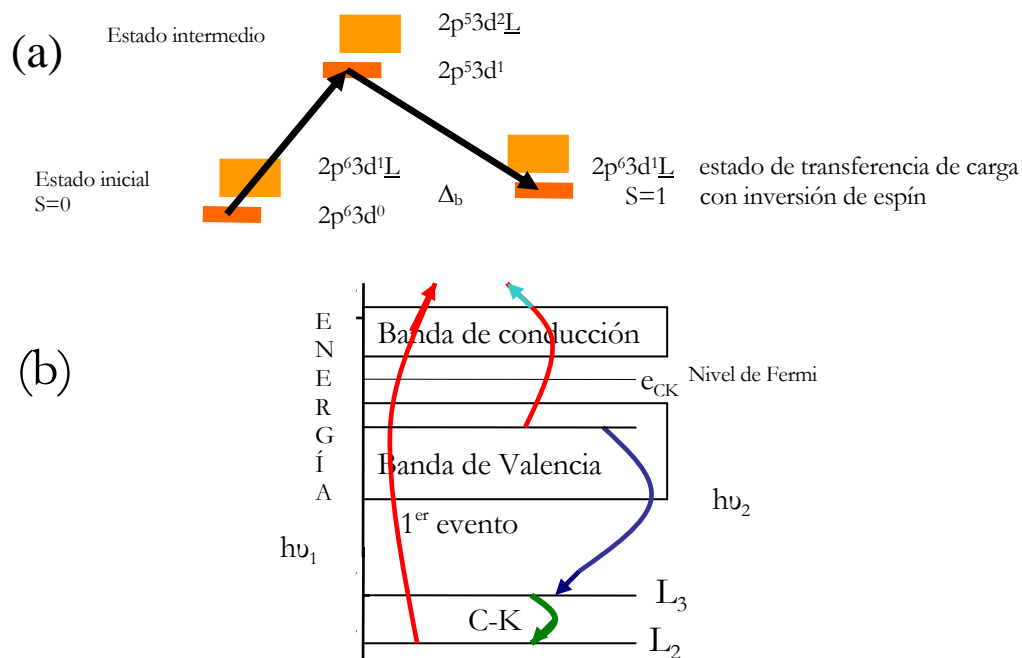


Fig. 6.1. (a) representación esquemática de un proceso de inversión de espín con transferencia de carga donde el estado se localiza entre 1 y 2 eV de la emisión elástica. (b) representación esquemática del proceso de decaimiento de tipo Coster-Kronig.

- Otro proceso de emisión inelástica se debe a los estados de transferencia de carga. En la figura 6.2 mostramos un diagrama que representa a los posibles estados finales en ellos se representa los estados de transferencia de carga que cubren un intervalo de  $\sim 4$  a  $11$  eV de la fluorescencia resonante [10].
- El último proceso es la emisión normal que es independiente de la energía de excitación.

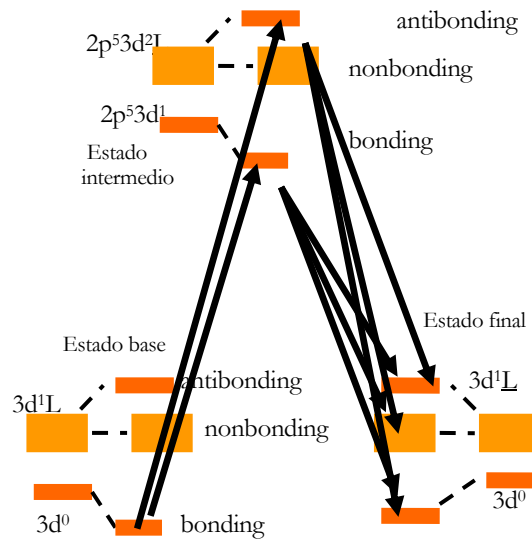


Fig. 6.2 Representación esquemática de un proceso de transferencia de carga para una mezcla de configuraciones electrónicas en un compuesto con valencia 5+.

Realizar un seguimiento de estos procesos da lugar a presentar los resultados RIXS en la sección 6.5 y como se generan las curvas de dispersión que muestran la evolución de estos procesos durante decaimiento del electrón y que darán lugar a estudiar su dinámica.

## 6.2 Compuestos con valencia $V^{3+}$ , y configuración electrónica $d^2$ .

En los espectros de emisión de los compuestos que presentan una configuración electrónica  $d^2$  tenemos:

- La emisión elástica es decir cuando la energía del fotón emitido es la misma que la energía del fotón de entrada.
- La emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$  [1, 11-14]. Estas transiciones son prohibidas para un fotón y permitidas para dos fotones, se caracterizan por emitir señales muy débiles en  $\sim 2$  eV de la emisión elástica en el espectro de emisión. [15, 16].
- La emisión inelástica resonante debida a los estados de transferencia de carga que ya hemos discutido y que aparecen en el intervalo de  $\sim 4$  a 11 eV de la emisión elástica y la emisión normal que es independiente de la energía de excitación.

## 6.3 Absorción en compuestos con valencia 5+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.

### 6.3.1 Compuesto de $V_2O_5$ .

Los valores de la energía para cada orbital  $3d$  ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ , y  $e$ ) obtenidos por las relaciones de la Tabla 5.2 [17] en la simetría  $D_{4h}$  ( $D_q$ ,  $D_t$  y  $D_s$ ) se muestran en la Tabla 6.1 para  $V_2O_5$ . El ión vanadio está localizado en entorno octaédrico ( $O_h$ )  $VO_6$ . Sin embargo, para reproducir el ensanchamiento de orilla  $L_2$  fue necesario incluir los parámetros de la simetría en  $D_{4h}$  es decir, distorsionar el octaedro. El resultado por cálculo muestra que el ión vanadio y los ligandos forman tetraedros  $VO_4$ . Estos resultados están de acuerdo con el cálculo que presenta E. Z. Kurmaev *et al.* [18]. En el  $V_2O_5$ , la proyección de un orbital

asociado al nivel  $e_g$  aparece como el de más baja energía seguido de la proyección de un orbital  $t_{2g}$ . Desde un punto de vista riguroso, en simetría  $D_{4h}$  se espera que se presente una degeneración de los orbitales en el nivel  $e_g$  ( $3d_{z^2}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ) y luego los  $t_{2g}$  respectivamente. Sin embargo, hay una intercalación entre los orbitales, esto es, debido a la influencia del parámetro  $D_t$  que esta relacionado con el parámetro  $D_q$  [19] por la siguiente ec 6.4.

$$D_t = (4/7) (D_{q_{xy}} - D_{q_z}) \quad (6.4)$$

Este parámetro mide la diferencia del parámetro  $D_q$  en el eje  $z$  y plano  $xy$  [20]. El valor del parámetro de campo cristalino tetragonal  $D_s$  [21] se mantiene igual a 0, es decir, no hay una variación en la separación entre los orbitales  $3d_{z^2}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ; Sin embargo, el parámetro  $D_t$  influye en una compresión en la estructura  $VO_4$ .

Tabla 6.1

$\Gamma$	$V_2O_5$	Orbitales
$e$	1.6	$3d_{xz}, 3d_{yz}$
$b_1$	0.1	$3d_{x^2-y^2}$
$b_2$	-0.9	$3d_{xy}$
$a_1$	-2.4	$3d_{z^2}$

Energías para los orbitales  $3d$  determinados por los parámetros  $D_q$ ,  $D_s$  y  $D_t$  para el compuesto de  $V_2O_5$ .

### 6.3.2. Compuesto de $YVO_4$ preparado por RES y SGPA.

Con los valores de los parámetros en simetría  $D_{4h}$  [22-24] se determinaron las energías de los orbitales  $3d$  que se indican en la Tabla 6.2. La proyección del orbital  $3d_{xy}$  del nivel energético  $t_{2g}$  aparece como el de menor energía y el orbital  $3d_{x^2-y^2}$  del nivel energético  $e_g$  como el de más alta energía.

Tabla 6.2

$\Gamma$	$YVO_4$ RES	$YVO_4$ SGPA	Orbitales
$b_1$	0.66	0.60	$3d_{x^2-y^2}$
$e$	0.36	0.40	$3d_{xz}, 3d_{yz}$
$a_1$	-0.54	-0.60	$3d_{z^2}$
$b_2$	-0.84	-0.80	$3d_{xy}$

Energías para los orbitales  $3d$  determinados por los parámetros  $D_q$ ,  $D_s$  y  $D_t$  para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES y SGPA.

Para reproducir el desdoblamiento de la orilla  $L_3$  el valor del parámetro  $D_q$  (véase Tabla 5.5) se incremento 0.5 eV mientras que el parámetro  $D_t$  se disminuyó casi a la mitad en comparación con los valores reportados en la Tabla 5.4 de  $V_2O_5$ . El parámetro de desdoblamiento tetragonal  $D_s$  se mantuvo igual 0, tanto en  $V_2O_5$  como en  $YVO_4$ . Estos resultados indican hay una importante contribución del efecto de elongación en los tetraedros por el campo cristalino en  $V_2O_5$  respecto al compuesto de  $YVO_4$

### 6.3.3. Compuesto de $LaVO_4$ preparado por RES y SGPA.

A pesar de que el compuesto de  $LaVO_4$  presenta una estructura cristalina monoclinica con simetría  $C_{2h}$  los resultados obtenidos en simetría  $D_{4h}$  están en buen acuerdo con el experimento. Esto es debido a que al realizar la comparación los espectros TEY con los resultados obtenidos en el compuesto de  $YVO_4$  se observa un perfil de la orilla  $L_{2,3}$  muy parecido. Cabe mencionar que en la actual versión de los códigos de Frank de Groot [25] aún se tiene la limitante de trabajar hasta simetría  $C_{4v}$  que corresponde al grupo espacial 4mm tetragonal [26].

En los resultados obtenidos por el cálculo, el parámetro  $Dt$  es un factor de 1.5 veces menor que el usado para reproducir los espectros de  $YVO_4$ , este valor influye en ~10% sobre la intensidad de la orilla  $L_2$ . En la Tabla 6.3 se presentan los valores de energía para los orbitales  $3d$  obtenidos en términos de los parámetros incluidos en el cálculo. El orden en energía que siguen los orbitales es semejante al compuesto de  $YVO_4$ . La interpretación de estos resultados es los mismo términos al expuesto en el compuesto de  $YVO_4$ . Sin embargo los valores en energía si muestran la sensibilidad de la distorsión generada por la coordinación de los 9 oxígenos sobre el ión vanadio y al efecto del radio iónico del ión  $La$ .

Tabla 6.3

$\Gamma$	$LaVO_4$ RES	$LaVO_4$ SGPA	Orbitales
$b_1$	0.71	0.74	$3d_{x^2-y^2}$
$e$	0.06	0.04	$3d_{xz}, 3d_{yz}$
$a_1$	-0.09	-0.06	$3d_{z^2}$
$b_2$	-0.74	-0.76	$3d_{xy}$

Energías para los orbitales  $3d$  determinados por los parámetros  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES y SGPA.

## 6.4 Absorción en compuestos con valencia 3+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.

### 6.4.1 Compuesto de $VF_3$ .

El compuesto de  $VF_3$  como se ha mencionado presenta el desplazamiento en energía de ~2 eV hacia la izquierda [27]. No exhibe una contribución de la orilla  $K$  de oxígeno como los vanadatos. El ión vanadio esta rodeado de un ligante muy electronegativo como lo es el flúor, presentando un carácter enlazante de tipo iónico [28, 29].

A pesar de que la simetría de este compuesto se define como trigonal hay buen acuerdo entre el resultado experimental (Fig. 4.16) y el calculado en simetría  $O_h$ , es decir, el ión vanadio esta octaédricamente coordinado. Al incluir los efectos de transferencia de carga se logra reproducir bastante bien la estructura en la orilla  $L_3$  y en la orilla  $L_2$  y el estado localizado entre la orilla  $L_3$  y  $L_2$ . Este resultado esta de acuerdo con lo reportado por K. H. Jack y V. Guttmann [30].

### 6.4.2. Compuesto de $YVO_3$ preparado por RES y SGPA.

El compuesto de  $YVO_3$  muestra diferencias significativas en la estructura electrónica en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio dependiendo del método de síntesis usado. Estas diferencias se justifican con la simetría propuesta en el cálculo para reproducir el espectro experimental.

El análisis de  $YVO_3$  preparado por RES (Fig. 5.12) muestra que:

- Los estados en la orilla  $L_3$  se desplazan  $\sim 1$  eV hacia la izquierda. Este resultado indica que hay una mezcla de estados de oxidación 4+ [27] y 5+ debida a la falta de mayor tratamiento térmico durante la etapa de reducción. Esto es una inhomogeneidad en la reacción total de los sitios  $V^{3+}$ . Otra posible razón es la falta de control en la etapa de enfriado rápido para capturar homogéneamente (en superficie y en bulto) a los iones de vanadio con estado de oxidación 3+.
- Incluir valores en el parámetro de desdoblamiento tetragonal  $D_s$  (Tabla 5.9) en simetría  $D_{4h}$  permite un mejor acuerdo entre el resultado teórico y el experimento. La orilla  $L_3$  claramente se desdobra en los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  y el ancho de la orilla  $L_2$  se reproduce mejor. El parámetro  $D_t = 0$  indica que no hay efectos de compresión o elongación sobre los  $VO_6$ .

Los resultados obtenidos por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $O_h$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado SGPA mostró que:

- a) Hay un desplazamiento en la escala de energía de  $\sim 2$  eV hacia la izquierda para el estado con mayor intensidad en la orilla  $L_3$ . Este resultado esta de acuerdo con los observado en  $VF_3$ , es decir, es un compuesto que exhibe una valencia 3+ [27].
- b) La orilla  $L_3$  se desdobra en los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ , donde el estado más intenso corresponde al nivel  $t_{2g}$  con una proporción 5:1 respecto al estado del nivel  $e_g$ .
- c) La propuesta de simetría  $O_h$  está de acuerdo con lo reportado por H. F. Pen *et al.* [31].

En la Tabla 6.4 se presentan las energías de los orbitales  $3d$  determinados con los valores en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES.

Tabla 6.4

$\Gamma$	$YVO_3$ RES	Orbitales
$b_1$	1.18	$3d_{x^2-y^2}$
$a_1$	0.62	$3d_{z^2}$
$b_2$	-0.32	$3d_{xy}$
$e$	-0.74	$3d_{xz}, 3d_{yz}$

Energías para los orbitales  $3d$  determinados por los parámetros  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES.

### 6.4.3. Compuestos de $LaVO_3$ RES y SGPA.

El vanadato de lantano que exhibe un estado de oxidación en la superficie 3+, presenta un perfil TEY en la orilla  $L_{2,3}$  del ión vanadio (Fig. 4.21 y 4.23) que se logra reproducir tanto para la muestra obtenida por RES como por SGPA en simetría  $D_{4h}$ . Al incluir los valores  $D_q$ ,  $D_t$  y  $D_s$  en el cálculo y los efectos de transferencia de carga, estos indican una contribución en la energía de desdoblamiento tetraédrico y la distorsión en los octaedros que es importante añadir en comparación con el compuesto de  $YVO_3$ . En la Tabla 6.5 se presentan las energías de los orbitales  $3d$  para este compuesto que exhibe un carácter covalente. El orbital que suelen ocupar los electrones  $3d^2$  ( $t_{2g}$ ) cumple con el orden de los orbitales predicho por el calculo multiplete y esta de acuerdo con lo reportado en la literatura [33-36].

Tabla 6.5

$\Gamma$	$LaVO_3$ RES	$LaVO_3$ SGPA	Orbitales
$b_1$	1.18	1.18	$3d_{x^2-y^2}$
$a_1$	0.36	0.36	$3d_{z^2}$
$b_2$	-0.22	-0.22	$3d_{xy}$
$e$	-0.66	-0.66	$3d_{xz}, 3d_{yz}$

Energías para los orbitales  $3d$  determinados por los parámetros  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES y SGPA.

## 6.5 Procesos dinámicos de relajación electrónica

### 6.5.1 Absorción y emisión de rayos-X blandos

La absorción y la emisión de rayos-X blandos permiten estudiar empleando un reloj “interno” los tiempos de decaimiento [37, 38]. Se puede hacer la analogía con la técnica de bombeo y prueba con una escala de tiempo intrínseca basada en el tiempo de vida del estado intermedio. La medida se realiza en el dominio de energía, así que, es referido como una excitación-decaimiento más que una medida de bombeo-prueba donde dos electrones de una especie atómica se ven involucrados [39, 40].

### 6.5.2 Procesos de relajación electrónica

Los procesos de relajación involucrados en la emisión los vamos a distinguir por las siguientes tres propuestas: El primer proceso consiste en la excitación resonante de un electrón de la capa  $2p_{1/2}$  (orilla  $L_2$ ) a un estado desocupado de la banda de conducción [41, 42] como lo hemos planteado en la ec. (6.1). Dependiendo del compuesto que se estudie se pueden observar los siguientes canales de relajación también conocidos como procesos de decaimiento no radiativos y radiativos [43]:

- 1) El canal de relajación rápida (no radiativo), es un proceso conocido como Coster-Kronig, (C-K) [44], con un tiempo de decaimiento ( $\tau_{CK}$ ). Este proceso consiste en promover un electrón de la capa  $2p_{3/2}$  que llena el hueco de la capa  $2p_{1/2}$  y un electrón de la valencia que se promueve al continuo ( $e_{CK}$ ), véase punto 2.

El C-K es útil para identificar al electrón que va a llenar la capa  $2p_{3/2}$ , es decir, si proviene de un estado localizado en la banda de conducción (proceso espectador) o proviene de un estado deslocalizado debido a un fuerte traslape (hibridización) [41, 45]. Las expresiones en (6.5) permiten distinguir si el electrón es espectador o participa en el decaimiento [4, 38, 46, 47].

$$V^{6+}[2p_{1/2}^1 2p_{3/2}^4 (3d^1 + 3d^2 \underline{L})] \rightarrow \begin{cases} V^{6+}[(2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 (3d^0 + 3d^1 \underline{L})] + e_{CK}(\text{participador}) \\ V^{6+}(2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 3d^1 + 3d^2 \underline{LL})] + e_{CK}(\text{espectador}) \end{cases} \quad (6.5)$$

Como se ha mencionado el C-K es seguido de canales de relajación más lentos que compiten entre si:

- 2) El canal de relajación Auger con un tiempo de decaimiento ( $\tau_A$ ). En este proceso un electrón de la banda de valencia (transferencia de carga) decae para llenar el hueco en la capa  $2p_{3/2}$  con la promoción de un electrón de valencia al continuo [48].

El otro canal simultáneo es el de fluorescencia de rayos-X, con un tiempo de decaimiento ( $\tau_\gamma$ ). En este proceso se da la emisión de un fotón cuando un electrón decae a la capa  $2p_{3/2}$  véase ec. 6.3. Este electrón puede estar localizado o deslocalizado en la banda de conducción [43, 45].

### 6.5.3 Escalas de tiempo en los procesos dinámicos de relajación

El primer canal, la dinámica temporal del hueco que pasa de la capa  $2p_{3/2}$  a la capa  $2p_{1/2}$  sirve como una referencia interna para medir los otros dos procesos de relajación [49]. Esto se le conoce como el método del reloj de hueco en capa interna [41, 44, 45]. Este principio de la espectroscopia toma el tiempo de vida  $\tau$ . Típicamente  $\tau_{CK}$  esta del orden de un 1 femtosegundo ( $1 fs = 10^{-15} s$ ). En el caso del canal de relajación Auger el  $\tau_A$  esta relacionado con el ancho natural  $\Gamma$  por el principio de incertidumbre  $\Gamma\tau_A = \hbar$  [41, 43, 50-52]. Los valores de los anchos naturales en la orilla  $L_3$  en el ión de vanadio han sido reportados por M. O. Krause [53, 54], con estos valores podemos determinar el tiempo de decaimiento  $\tau_A$  al considerar  $\Gamma_{L3} = 0.24 eV$  y tomando  $\hbar = 6.58 \times 10^{-16} MeV$  [55], entonces  $\tau_A \sim 2 fs$ .

A través de un cálculo Hartree-Fock para la transición dipolar  $3d \rightarrow 2p$  en vanadio, usando los códigos de Cowan [56] es posible determinar el tiempo de decaimiento para  $\tau_\gamma = 1.44 \times 10^{-13} s$ . Entonces esperamos que nuestros resultados obedezcan el siguiente orden de escala de tiempo, ec. (6.6):

$$\begin{aligned} \tau_{CK} &< \tau_A < \tau_\gamma \\ \leq 1fs &< 2 fs < 1.44 \times 10^{-13} s \end{aligned} \quad (6.6)$$

### 6.5.4 Determinación de los tiempos de relajación en $YVO_4$ y $LaVO_4$

#### 6.5.5 Absorción de rayos-X (TEY-Cálculo multiplete)

En la Fig. 6.3 presentamos la comparación de los espectros TEY y los espectros obtenidos por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  de los compuestos de



$V_2O_5$  y el vanadato de itrio ( $V^{5+}$ ) preparado por SGPA. Recordemos que los valores de los anchos naturales  $\Gamma$  en las orillas  $L_2$  y  $L_3$  se presentaron en la Tablas 5.4 y 5.5. Entonces, para determinar el  $\tau_{CK}$  en el  $YVO_4$  preparado por SGPA tomamos la diferencia de esos anchos naturales a través de (6.7):

$$\Gamma_{L_2}(1.56 \text{ eV}) - \Gamma_{L_3}(0.52 \text{ eV}) = \Delta E_{CK} \quad \text{y sustituyendo en} \quad \tau_{CK} = \frac{\hbar}{\Delta E_{CK}} \quad (6.7)$$

obtenemos un tiempo de relajación en el C-K de de 632 atts ( $1 \text{ atts} = 10^{-19} \text{ s}$  [57]).

### 6.5.6 Emisión de rayos-X blandos (XES-RIXS)

En la Fig. 6.4 se presenta la comparación de los resultados por emisión de rayos-X blandos en los compuestos de  $V_2O_5$  y el vanadato de itrio ( $V^{5+}$ ) preparado por SGPA. Ambos espectros fueron tomados en el máximo de la orilla  $L_2$  (etiqueta “a” la Fig. 1), la emisión elástica para el  $V_2O_5$  esta etiquetado con la letra “a” y está centrado en  $525.74 \text{ eV}$ . La siguiente línea punteada muestra la banda de valencia que es la mezcla de los orbitales  $3d$  de vanadio y los orbitales  $2p$  de oxígeno. Esta banda es ensanchada por el proceso de C-K participante y cubre el intervalo de  $512.5 - 522.5 \text{ eV}$ . En  $511.4 \text{ eV}$  aparece el pico de fluorescencia normal.

En contraste tenemos el espectro de emisión del compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. Esta comparación permite ver picos bien definidos como lo son: el pico elástico centrado en  $525.74 \text{ eV}$ ; el pico de C-K centrado en  $518.7 \text{ eV}$  y el pico de emisión normal centrado en  $511.4 \text{ eV}$ .

Estos resultados nos permiten conocer la naturaleza del electrón que decae para llenar el hueco  $2p_{3/2}$ . En el compuesto de  $V_2O_5$  se observa que la banda de valencia está compuesta por estados de transferencia de carga, es decir, el electrón que decae está involucrado en el proceso participador. En el compuesto de  $YVO_4$  tenemos dos estados etiquetados como  $e$  y  $b_1$  (véase Fig. 6.5) que nos indican que el electrón que decae al hueco  $2p_{3/2}$  proviene de un estado localizado, es decir, el proceso es espectador. En otras palabras, el electrón que se promovió a un estado intermedio (localizado), después de que ha pasado el proceso de C-K y Auger decae al hueco  $2p_{3/2}$  con la emisión de un fotón de rayos-X.

En la Fig. 6.5 se muestra un análisis de los anchos en los picos de emisión para el compuesto de  $YVO_4$ -SGPA. El ajuste de todos los picos se realizó al considerar de funciones de tipo Pearson-7 (P-7) [58, 59].

El ensanchamiento del pico de emisión por el C-K considera a los dos estados que corresponden a los orbitales  $e$  y  $b_1$  en simetría  $D_{4h}$  y que han sido predichos por el cálculo multiplete en orilla  $L_3$  de absorción. En particular en el análisis del pico C-K se consideran los resultados obtenidos por el cálculo como son: el ancho a la altura media  $\Gamma = 1.47 \text{ eV}$ ; la distancia de separación entre estos estados es de  $\Delta E_{e,b_1} = 0.58 \text{ eV}$  y la proporción de las intensidades entre los estados  $e$  y  $b_1$  que obedece al peso de las configuraciones, esto es,  $\frac{I_{b_1}}{I_e} = \frac{73}{27}$ .

En el ajuste del ancho natural ( $\Gamma$ ) en el pico elástico se está considerando la contribución del: monocromador denotado por  $\Delta E_{V_1}$ ; el espectrómetro denotado por  $\Delta E_{V_2}$  y del proceso de decaimiento de tipo Auger,  $\Delta E_A$ , el valor del  $\Gamma$  es  $0.54 \text{ eV}$ . Tomando

en cuenta estos factores restamos en cuadratura los anchos (FWHM) del Coster-Kronig y del pico elástico en la orilla  $L_3$  [60, 61] tal como se indica en la ec. (6.8).

$$\sqrt{(FWHM_{C-K})^2 - (FWHM_{L_3})^2} = \Delta E \quad (6.8)$$

Este resultado se sustituye en la expresión  $\tau = \hbar/\Delta E$  obteniéndose los tiempos de decaimiento para el C-K que se resumen en la Tabla 6.6.

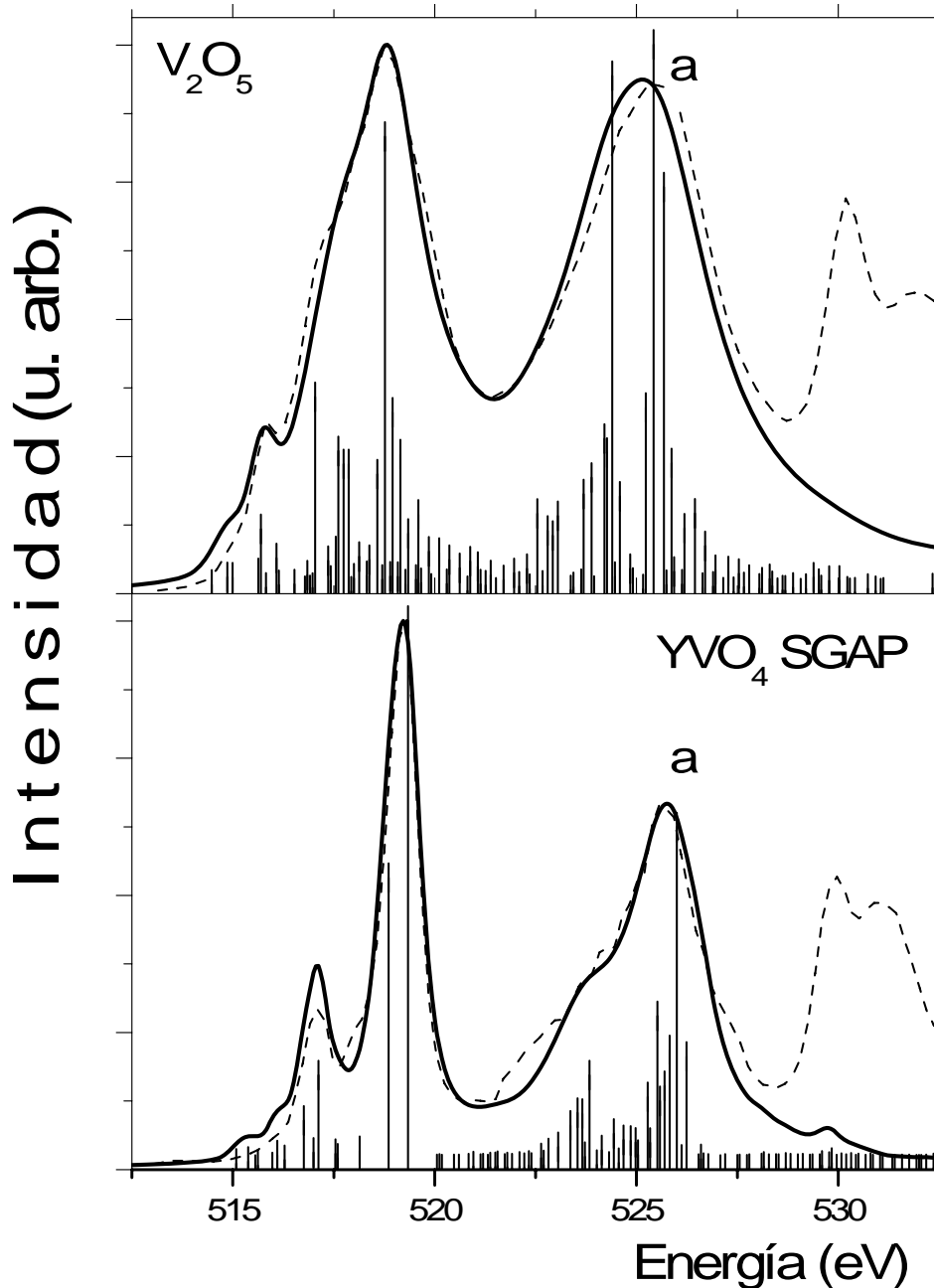


Fig. 6.3. Comparación de los espectros TEY y el obtenido por el cálculo multiplete con transferencia de carga en simetría  $D_{4h}$  para el compuesto de  $V_2O_5$  y el vanadato de itrio preparado por SGPA. La etiqueta “a” es la energía de excitación en la orilla  $L_2$ .

### 6.5.7 Apantallamiento

Una consecuencia del proceso C-K y Auger es el cambio en el apantallamiento [62] que también se puede medir directamente al comparar la orilla  $L_3$  del espectro TEY con el pico C-K en emisión. Se observa que este último está a  $0.57\text{ eV}$  hacia la izquierda, por lo que la densidad electrónica está  $0.57\text{ eV}$  menos apantallada después del decaimiento del electrón vía C-K.

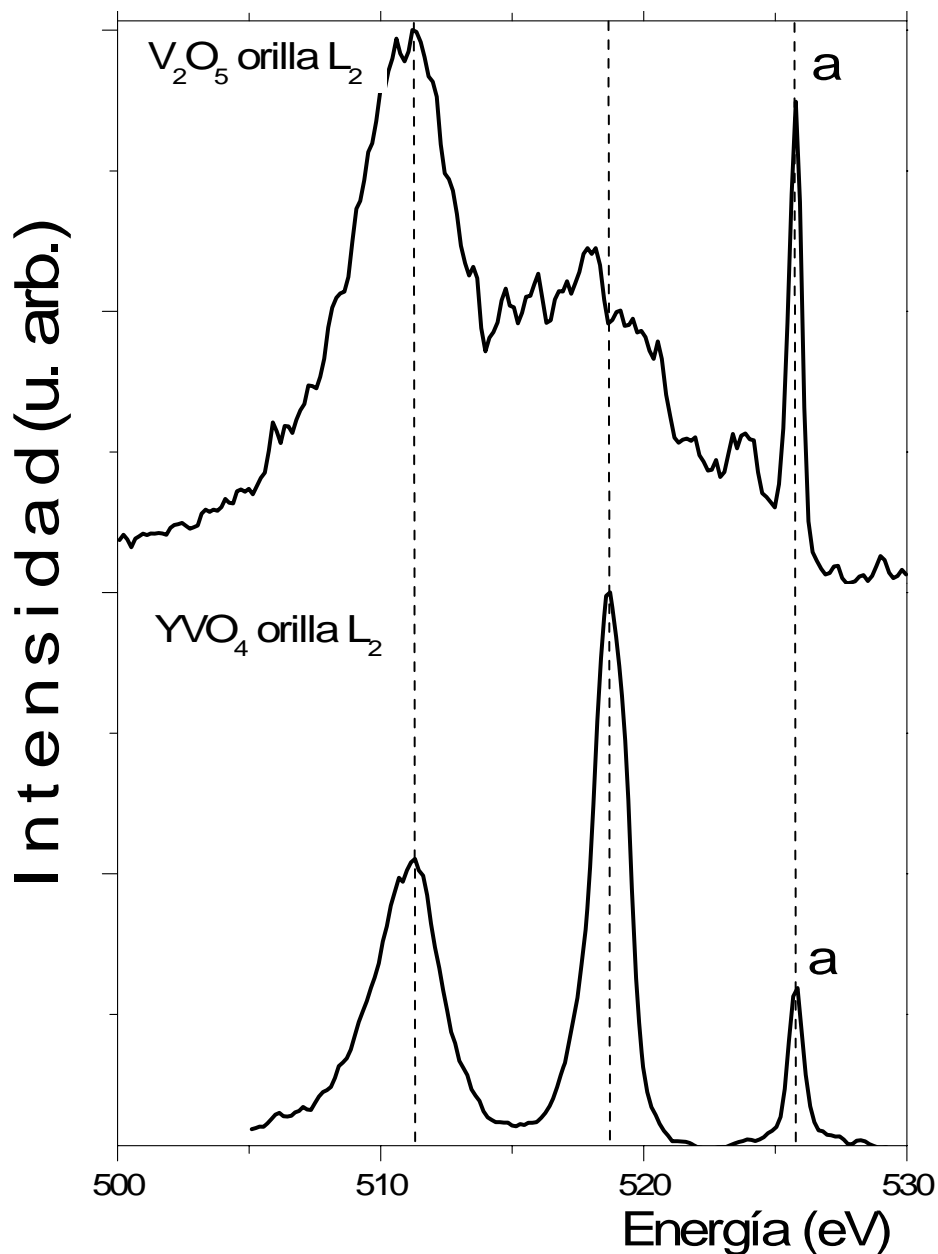


Fig. 6.4. Comparación de los espectros de emisión para los compuestos de  $V_2O_5$  y el vanadato de itrio preparado por SGPA. La etiqueta "a" señala el pico elástico centrado en  $525.74\text{ eV}$ . En el  $V_2O_5$  aparece una banda ensanchada por los estados y de transferencia de carga y el pico de emisión normal. En  $YVO_4$ -SGPA aparece el pico C-K y el pico de emisión normal.

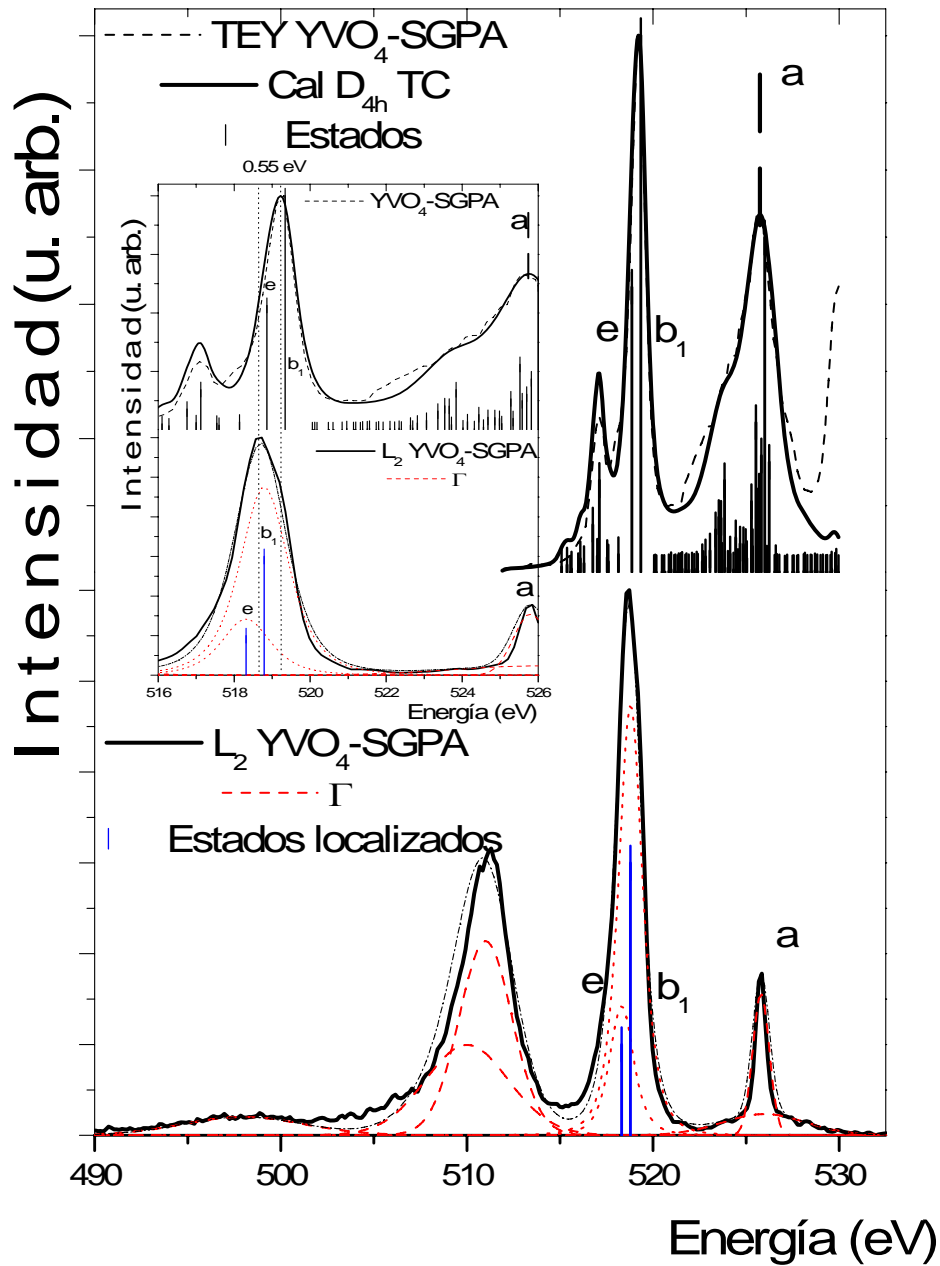


Fig. 6.5. A. Comparación entre los espectros TEY y de emisión para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. La etiqueta “a” señala la fluorescencia resonante centrada en  $525.74 \text{ eV}$ . Las etiquetas  $e$  y  $b_1$  son los orbitales en simetría  $D_{4h}$ . B muestra que el alineamiento entre el pico de C-K en emisión respecto a la orilla  $L_3$  en absorción tiene un desplazamiento  $0.57 \text{ eV}$ .

Tabla 6.6

Compuesto	$\Delta E_{C-K}$	Tiempo [s]
$YVO_4$ RES	1.36	$4.83 \times 10^{-16}$
$YVO_4$ SGPA	1.37	$4.80 \times 10^{-16}$
$LaVO_4$ RES	1.31	$5.02 \times 10^{-16}$
$LaVO_4$ SGPA	1.35	$4.87 \times 10^{-16}$

Compuesto,  $\Delta E_{C-K}$  y tiempos de relajación electrónica en el C-K.

## 6.6 Emisión en compuestos con valencia 5+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.

En la siguiente discusión presentamos el análisis de los resultados RIXS para identificar los procesos mencionados al principio de este capítulo. Comenzamos la discusión para los compuestos que presentan una configuración electrónica  $d^0$ .

### 6.6.1 Compuesto de $V_2O_5$ .

En los espectros RIXS (Fig. 6.6 a) identificamos el pico elástico centrado en cero; los estados de inversión de espín; la banda de valencia (compuesta por las bandas  $L_\alpha$  y  $L_\beta$ ) compuesta por los estados de transferencia de carga y la emisión normal. La presentación de estos resultados se analiza en las curvas RIXS (Fig. 6.6 a) obteniendo las curvas de dispersión que se muestran en la Fig. 6.6 b. En estas graficas el eje de las ordenas están los valores de la diferencia de energía (fotón de salida – fotón de entrada) en función de los valores de energía de excitación. Las primera recta centrada en 0 eV corresponde a la emisión elástica. Las rectas que están localizadas en 1.6, 2.4 y 3.2 eV corresponden a la emisión inelástica debida a los estados singletes (o de inversión de espín). Las rectas que están en 4.2, 5.0, 6.5, 7.6, 8.6, 9.9 y 11.1 eV son estados de transferencia de carga (emisión inelástica). S. Shin *et al.* [63] y O. Y. Khyzhun *et al.* [64] reportan la emisión inelástica en 1.6, 6.2 y 7.0 eV. La recta que está con una pendiente de 45° se debe a la emisión normal.

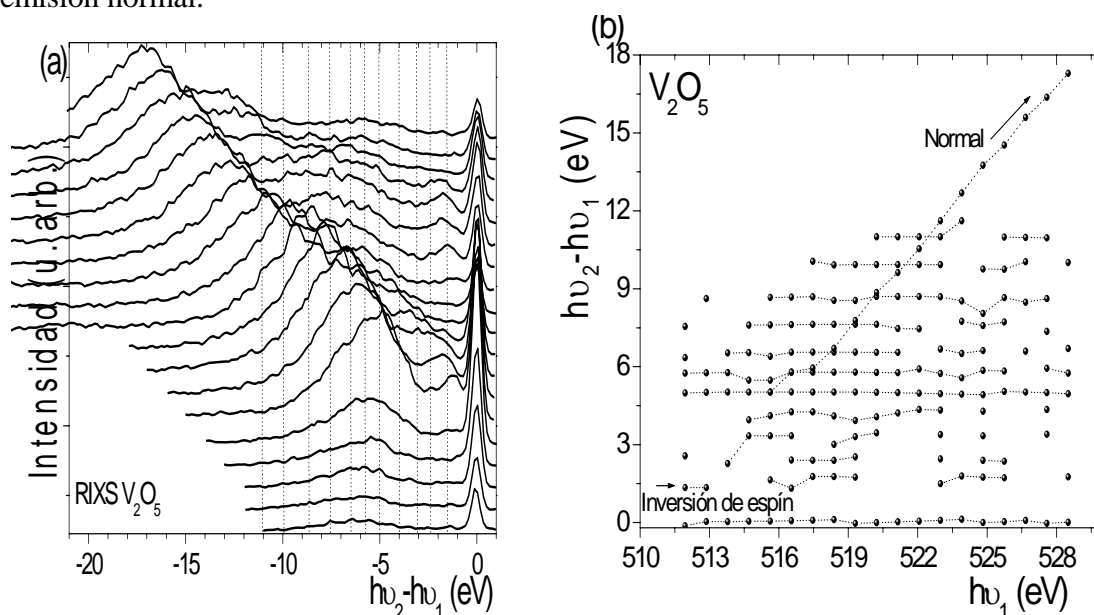


Fig. 6.6 (a) Espectros RIXS para el compuesto de  $V_2O_5$ . (b) Curvas de dispersión para el compuesto de  $V_2O_5$ . La primera recta horizontal centrada en cero es la emisión elástica, los siguientes puntos horizontales son la emisión inelástica debida a los estados de inversión de espín (1.6-3.2 eV) y de transferencia de carga (4.2-11.1 eV). La recta a 45° es la emisión de fluorescencia normal.

### 6.6.2 Compuestos de $YVO_4$ RES y SGPA.

En la Fig. 6.7 presentamos las curvas de dispersión para el compuesto iónico de  $YVO_4$  preparado por RES (a) y SGPA (b). En estas curvas se identifica la evolución del pico elástico (primera recta horizontal) centrado en aproximadamente 0 eV. En el análisis de los resultados RIXS encontramos que la emisión inelástica debida a los estados de transferencia de carga (rectas horizontales) están en el intervalo de 4.4 eV a 13.5 eV. Estos

resultados están de acuerdo con lo reportado por J. D. Kingsley [65] y A. Tonomura *et al.* [66]. Aparecen dos líneas a 45° que se deben a la evolución del C-K y otras dos líneas que se deben a la emisión normal.

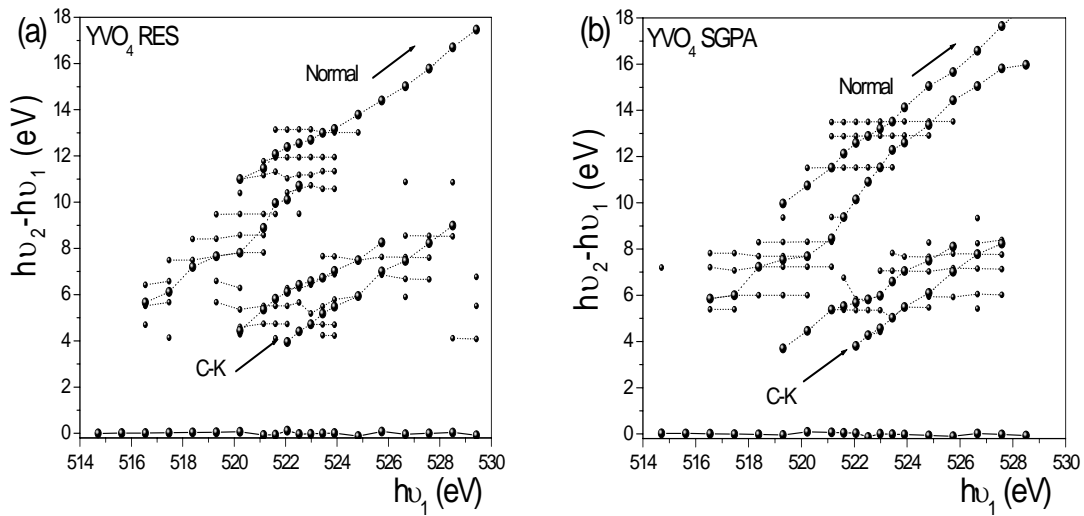


Fig. 6.7 Curvas de dispersión para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES (a) y SGPA (b) se identifican: la emisión elástica, la emisión inelástica debida a: los estados de transferencia de carga, la evolución del C-K y la emisión normal.

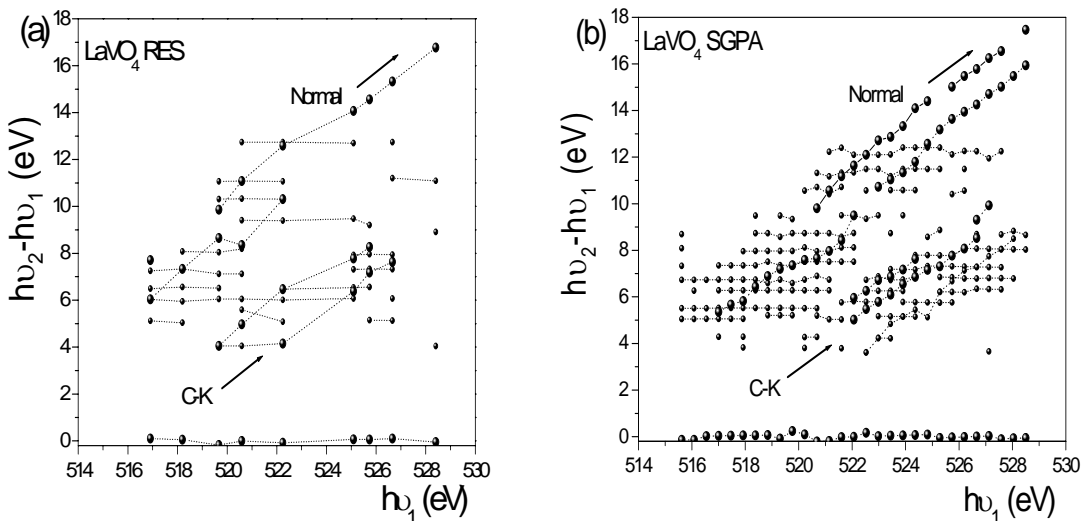


Fig. 6.8 Curvas de dispersión para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES (a) y SGPA (b) se identifican: la emisión elástica, los estados de transferencia de carga, la evolución del C-K y la emisión normal.

### 6.6.3 Compuestos de $LaVO_4$ RES y SGPA.

En la Fig. 6.8 se muestran las curvas de dispersión para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES y SGPA. En ambos espectros se identificó la emisión elástica (primera recta horizontal) centrado en aproximadamente  $0\text{ eV}$ , la emisión inelástica debida a: los estados de transferencia de carga que cubren un intervalo de  $3.7$  a  $12.7\text{ eV}$ . Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por A. Tonomura *et al.* [66]. La etiqueta C-K señala la evolución del decaimiento del electrón vía Coster-Kronig (recta a  $45^\circ$ ). La etiqueta normal señala la evolución de la fluorescencia normal.

## 6.7 Emisión en compuestos con valencia 3+, orilla $L_{2,3}$ de vanadio.

### 6.7.2 Compuesto de $VF_3$ .

El análisis de las curvas RIXS (Fig. 6.9 a) a través de las curvas de dispersión (Fig. 6.9 b) para los compuestos que presentan la capa  $d$  parcialmente llena con electrones mostró la emisión elástica centrada en  $0\text{ eV}$ , la emisión inelástica en un intervalo de  $\sim 1$  a  $3\text{ eV}$  debida a las transiciones  $d \rightarrow d$  y la emisión inelástica debida a los estados de transferencia de carga que cubre un intervalo de  $4 - 12\text{ eV}$ .

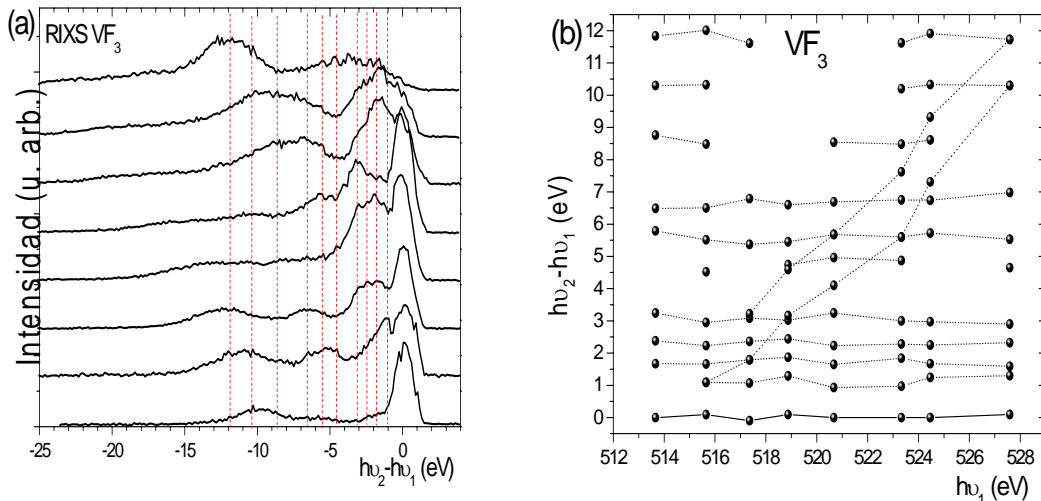


Fig. 6.9 Curvas de dispersión para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES (a) y SGPA (b) se identifican: la emisión elástica; la emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$ .

### 6.7.2 Compuestos de $YVO_3$ RES y SGPA.

En la Fig. 6.10 presentamos las curvas de dispersión para el compuesto covalente de  $YVO_3$  preparado por RES (a) y SGPA (b). En ambas curvas se identifica la evolución la emisión elástica (primera recta horizontal) centrado en aproximadamente  $0\text{ eV}$ ; la emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$  que están localizados en el intervalo de  $\sim 1.4$  a  $3.5\text{ eV}$  y los estados de transferencia de carga que están en el intervalo de  $\sim 4.2$  a  $11.0\text{ eV}$ . La emisión normal se identifica por ser una recta a  $45^\circ$ .

### 6.7.3 Compuestos de $LaVO_3$ RES y SGPA.

En la Fig. 6.11 presentamos las curvas de dispersión para el compuesto covalente de  $LaVO_3$  preparado por RES. En esta curva se identifica la evolución de la emisión elástica (primera recta horizontal) centrado en aproximadamente  $0\text{ eV}$ ; la emisión inelástica debida a los estados  $d \rightarrow d \sim 1.8; 2.5$  y  $3.4\text{ eV}$  y los estados de transferencia de carga que están en el intervalo de  $\sim 4.4$  a  $11.0\text{ eV}$ . La emisión normal se identifica por ser una recta a  $45^\circ$ .

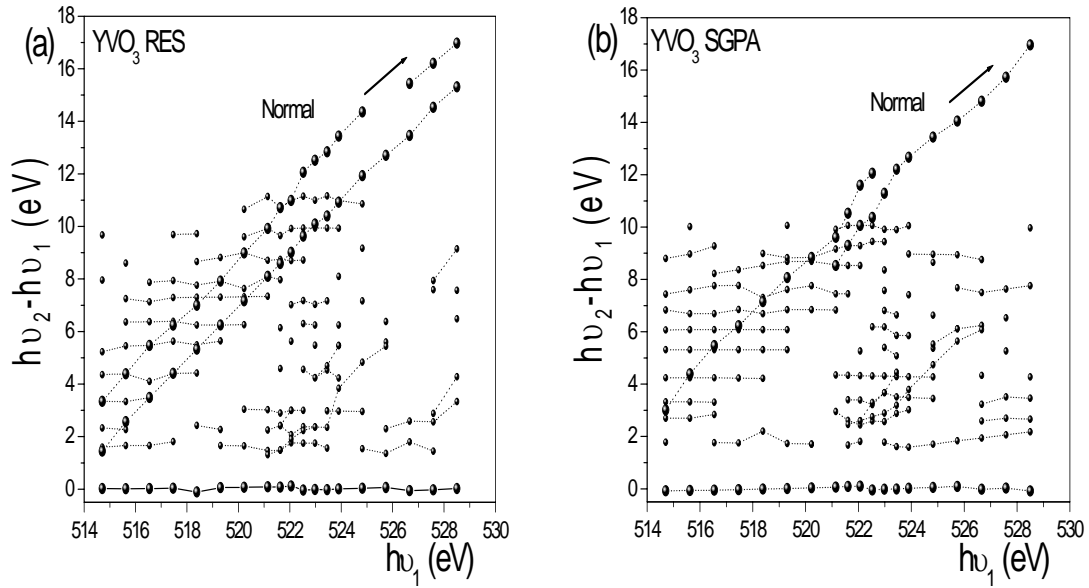


Fig. 6.10 Curvas de dispersión para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES (a) y SGPA (b). Se identifica la emisión elástica; la emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$ , los estados de transferencia de carga y la emisión normal.

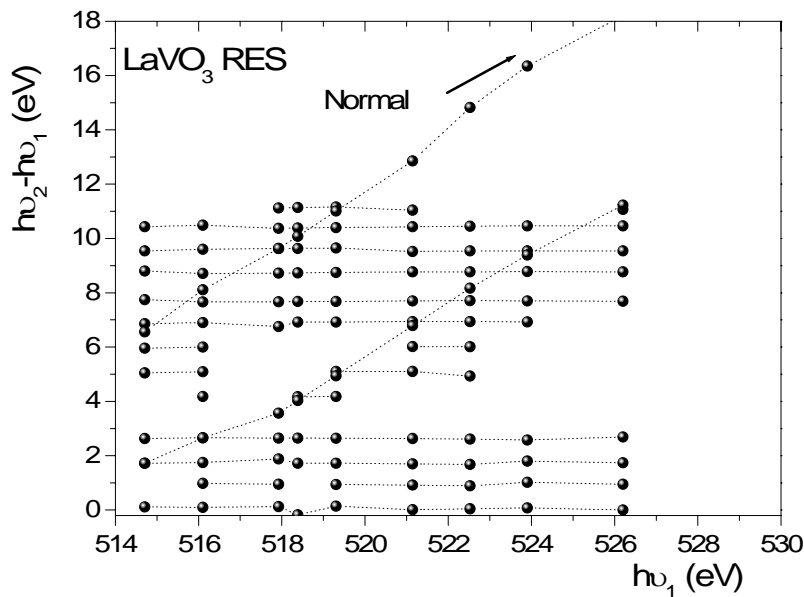


Fig. 6.11 Curva de dispersión para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES. Se identifica la emisión elástica centrado en cero  $eV$ ; la emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$ , los estados de transferencia de carga y la emisión normal.

Desafortunadamente durante la etapa de reducción del compuesto de  $LaVO_3$  preparado por SGPA, esta sufrió una contaminación con  $Ti$  metálico antes de realizar la estancia en el anillo de almacenamiento en Berkeley. Los datos que se obtuvieron no son comparables con los resultados RES. Se tiene la propuesta de analizar por DRX la posible inclusión del  $Ti$  en la estructura cristalina como dopante. La estequiometría que esperamos determinar con esta técnica es del tipo  $La_{1-x}Ti_xVO_3$  que ha sido previamente reportada [67].



## 6.8 Determinación de la brecha prohibida.

Como se mencionó en el capítulo 4, la combinación de los resultados TEY y XES en la orilla  $K$  de oxígeno permiten determinar el valor de brecha prohibida. Este valor es importante para determinar si un compuesto exhibe un comportamiento conductor (no hay brecha prohibida), semiconductor (0.2-0.8 eV) o aislante (arriba de 0.8 eV). A continuación presentamos el análisis en la brecha de vanadio y en la brecha para oxígeno en los compuestos de  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$

### 6.8.1 Brecha prohibida en compuestos con valencia 5+ en vanadio.

En la Fig. 6.12 se presentan el análisis de las graficas TEY y XES para obtener el valor de la brecha prohibida. (a) muestra la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY (línea continua) y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  de vanadio obtenida por el espectro de emisión adquirido en la región de oxígeno (línea punteada). El análisis se realizó ajustando una función Gaussiana a cada espectro, luego se determino el valor de la brecha prohibida ( $\Delta E_{BP}$ ) al tomar la mitad de la altura de las curvas ajustadas. La  $\Delta E_{BP}$  incluye la resolución del monocromador 0.20 eV y del espectrómetro 0.37 eV a través de la ec. 6.9.

$$\Delta E_{BP} = \sqrt{(\Delta E)^2 + (0.20eV)^2 + (0.37eV)^2} \quad (6.9)$$

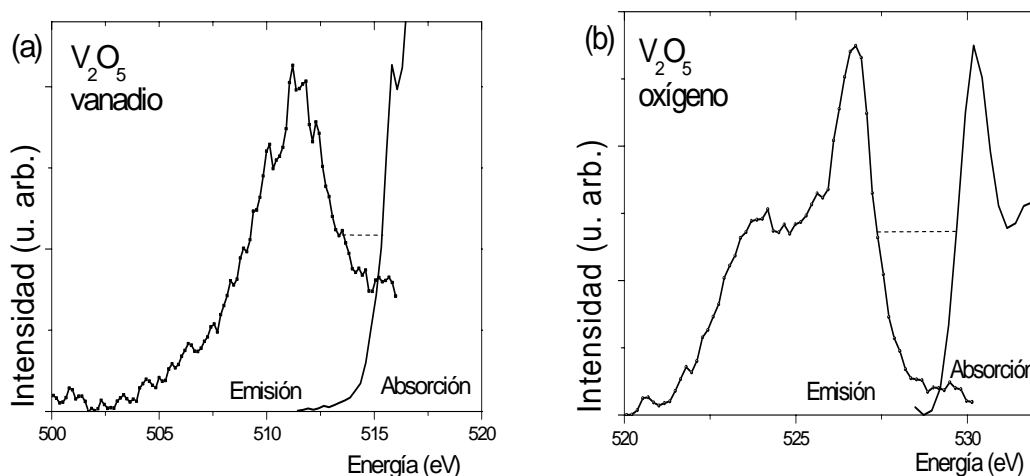


Fig. 6.12. (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $V_2O_5$  en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

Siguiendo este esquema de trabajo, en la Fig. 6.13 (a) se muestra la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY (línea continua) y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno (línea punteada) para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES. En (b) se muestra la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

En la Fig. 6.14 (a) se muestra la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY (línea continua) y la banda  $L_{\alpha,\beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno (línea punteada) para el

compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA. En (b) se muestra la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

En la Fig. 6.15 (a) se muestra la orilla  $L_{2, 3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES. En (b) se muestra la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

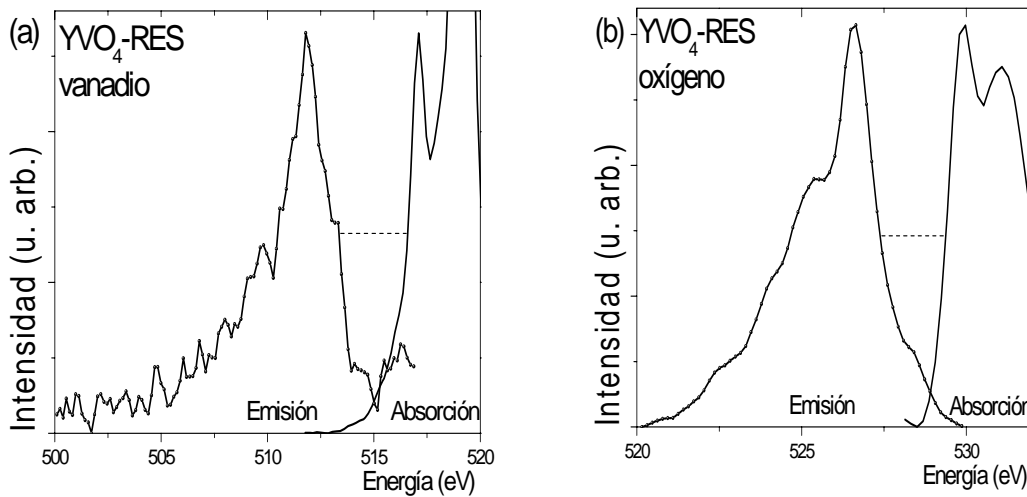


Fig. 6.13 (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES en la orilla  $L_{2, 3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

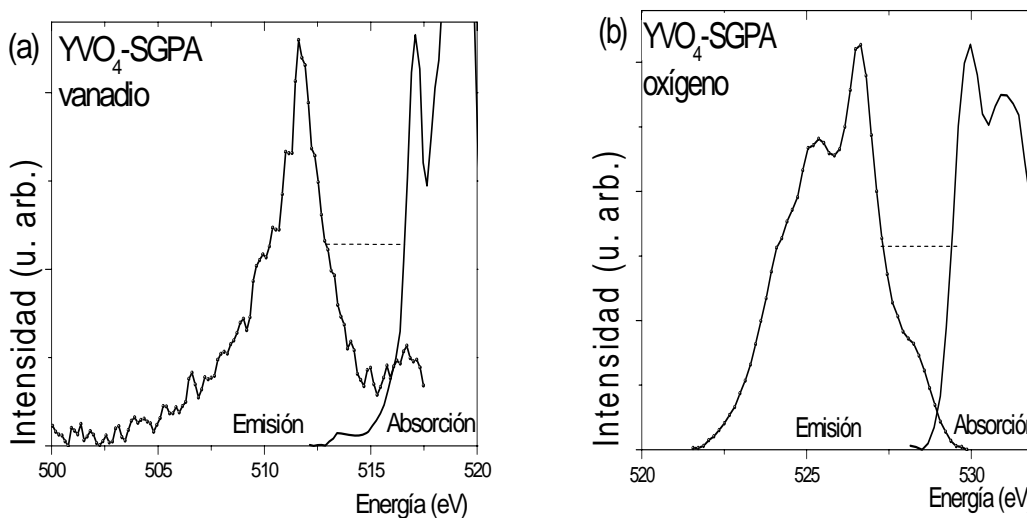


Fig. 6.14. (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $YVO_4$  preparado por SGPA en la orilla  $L_{2, 3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

En la Fig. 6.16 (a) se muestra la orilla  $L_{2, 3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por

SGPA. En (b) se muestra la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

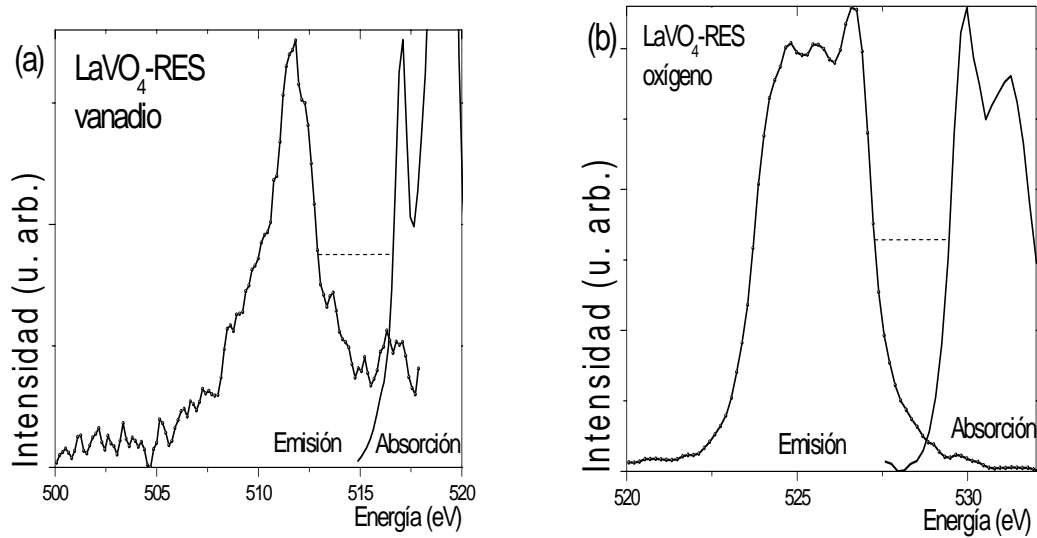


Fig. 6.15 (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

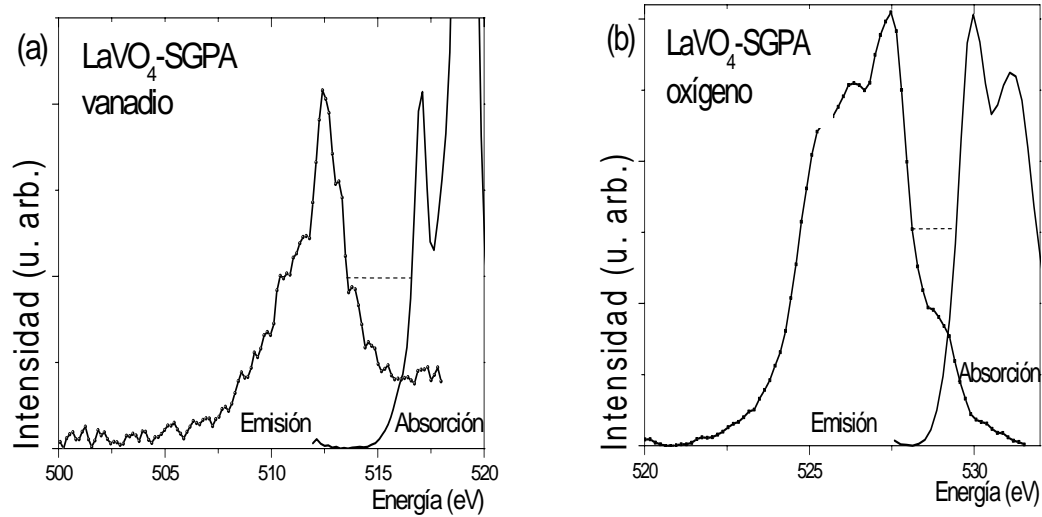


Fig. 6.16 Determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $LaVO_4$  preparado por SGPA en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno (lado izquierdo). Determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

La Tabla 6.7 presenta los valores de la brecha prohibida en la región de vanadio y de oxígeno para los compuestos de  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . Los resultados obtenidos en vanadio se contrastan con los valores reportados en la literatura.

Tabla 6.7

Compuesto	$\Delta E_{BP}$ vanadio	$\Delta E_{BP}$ oxígeno	Literatura [ref.]
$V_2O_5$	1.9	2.38	2.0-2.3 [68-74]
$YVO_4$ RES	3.5	2.13	3.8-3.9 [75-77]
$YVO_4$ SGPA	3.7	2.10	3.8-3.9 [75-77]
$LaVO_4$ RES	3.7	2.23	3.5 [78]
$LaVO_4$ SGPA	3.5	2.18	3.5 [78]

Brecha prohibida  $\Delta E_{BP}$  en la región de vanadio y oxígeno.

### 6.8.2 Brecha prohibida en compuestos con valencia 3+ en vanadio.

Los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  se caracterizan por ser aislantes a temperatura ambiente. Sin embargo los resultados de la brecha prohibida obtenidos por TEY y XES muestran un comportamiento semiconductor. En las figuras 6.17 y 6.18 muestran el traslape para los compuestos de  $YVO_3$  preparados por RES y SGPA.

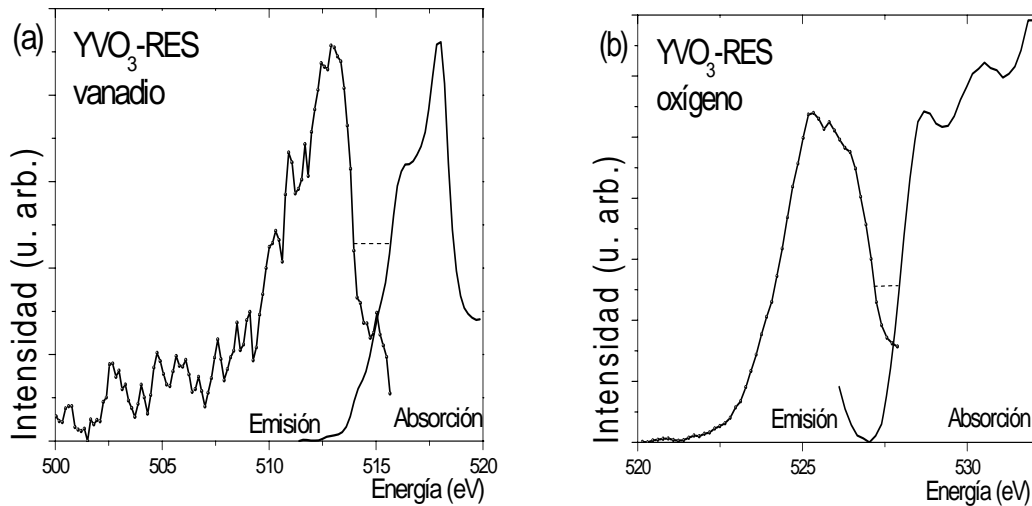


Fig. 6.17. (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

En la Figura 6.19 se presenta la determinación de la brecha prohibida en la región de vanadio y oxígeno en el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES. En la Tabla 6.8 se muestran los valores de la brecha prohibida en la región de vanadio y de oxígeno para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ . Los resultados obtenidos en vanadio se contrastan con los valores reportados en la literatura.

Tabla 6.8

Compuesto	$\Delta E_{BP}$ vanadio	$\Delta E_{BP}$ oxígeno	Literatura [ref.]
$YVO_3$ RES	1.4	1.8	1.2 [79-84]
$YVO_3$ SGPA	1.3	1.7	1.2 [79-84]
$LaVO_3$ RES	0.8	2.2	1.1 [79-89]

Brecha prohibida  $\Delta E_{BP}$  en la región de vanadio y oxígeno.

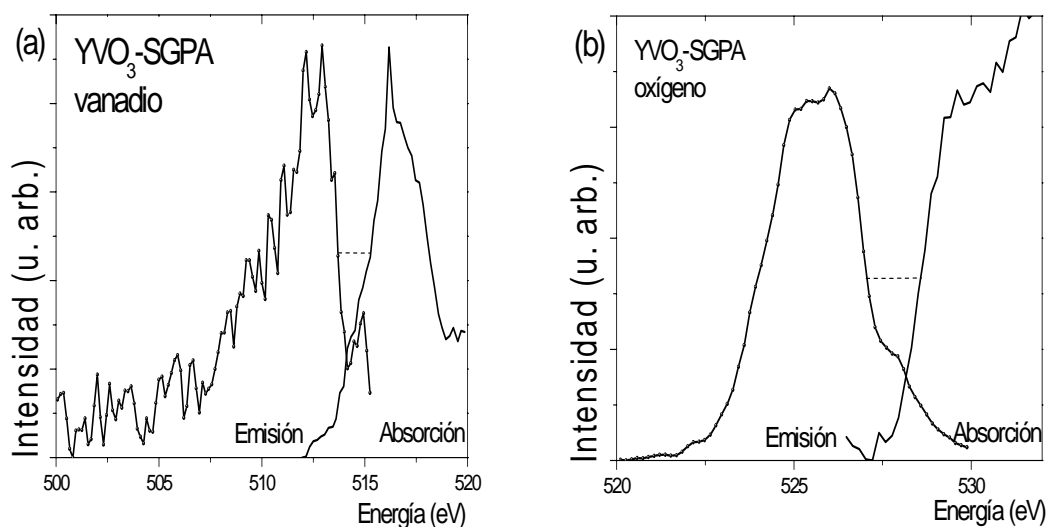


Fig. 6.18. (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $YVO_3$  preparado por SGPA en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

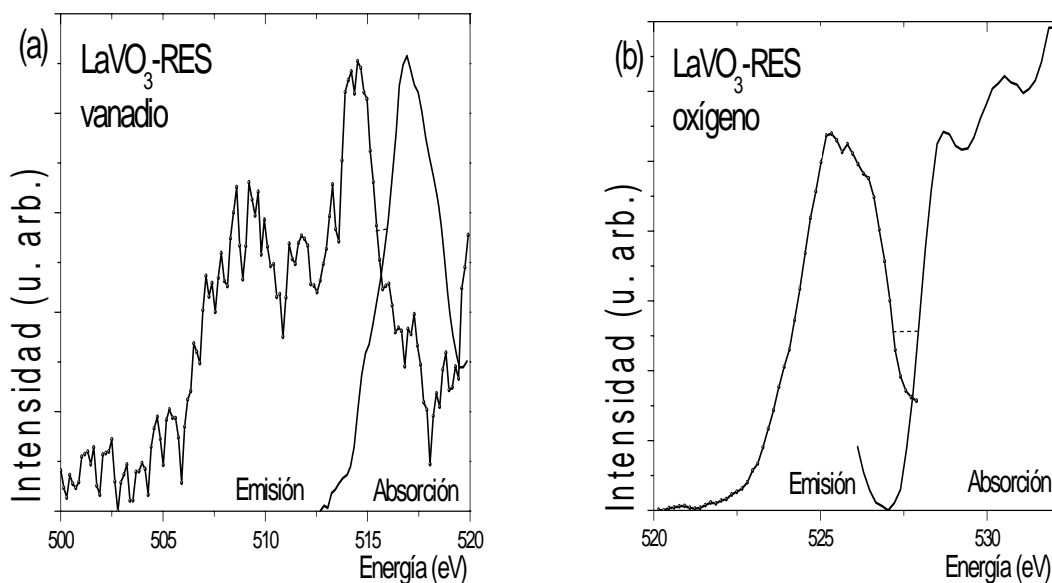


Fig. 6.19. (a) determinación de la brecha prohibida para el compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES en la orilla  $L_{2,3}$  de vanadio obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno. (b) determinación de la brecha prohibida en la orilla  $K$  de oxígeno obtenida por TEY y la banda  $L_{\alpha, \beta}$  obtenida por XES en la región de oxígeno.

## 6.9 Conclusiones

- La simetría tetragonal  $D_{4h}$  (con  $D_s=0$ ) y la inclusión de los efectos de transferencia de carga en todos los casos permitió reproducir bastante bien los espectros experimentales. La estructura cristalina (tetragonal en el caso de  $YVO_4$  y

monoclínica en el caso de  $LaVO_4$ ) influye en las energías de los orbitales  $3d$  esto se refleja en la posición relativa de los orbitales  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  y  $e$ .

- Se determinó que el ensanchamiento de la orilla  $L_2$  en los espectros de absorción obtenidos en los vanadatos se debe a la presencia del efecto Coster-Kronig (C-K). Este resultado se confirmó con el análisis de los resultados obtenidos en los espectros de emisión de la orilla  $L_2$ .
- El proceso de C-K va acompañado de un canal de decaimiento por emisión de un fotón de rayos-X. Al evaluar los tiempos de vida en estos procesos dinámicos encontramos que el proceso C-K es un reloj interno de referencia para evaluar los otros procesos ( $\tau_{CK} < \tau_A < \tau_\gamma$ ) con tiempos en intervalos de los femtosegundos. En este análisis se determinó si el electrón que decae después de un cierto tiempo es participante o espectador en todo el proceso de emisión. Este resultado pone en evidencia la localización de estados (determinado en  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ ) o la deslocalización de estados debidos a una fuerte hibridización de orbitales  $2p$  de  $O$  y  $3d$  de  $V$ , como es el caso del compuesto de  $V_2O_5$ .
- En el análisis de los espectros RIXS a través de generar las curvas de dispersión permitió localizar la emisión elástica; la emisión inelástica debida a los estados de inversión de espín y los estados de transferencia de carga que compiten con la emisión del C-K. Además de identificar la emisión de fluorescencia normal para los compuestos que exhiben una valencia 5+.
- En las curvas de dispersión de los compuestos que exhiben una valencia 3+ se identifico la emisión elástica; la emisión inelástica debidas a las transiciones  $d \rightarrow d$  y los estados de transferencia de carga. También se identifico la emisión de fluorescencia normal.
- Los valores de la brecha prohibida indican que los compuestos con valencia 5+ muestran un comportamiento aislante, mientras que los compuestos con valencia 3+ muestran un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente.

## 6.10 Referencias.

- [1] H. Ishii, Y. Ishiwata, R. Eguchi, Y. Harada, M. Watanabe, A. Chainani, S. Shin, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2001, **70**, 6, 1813-1816
- [2] F. M. F. de Groot., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 207-211
- [3] L. Braicovich, C. Dallera, G. Ghiringhelli., *Phys Rev B* 1997, **55**, 24, R15989-R15992
- [4] J. Jiménez-Mier, J. van Ek D. L. Ederer, T. A. Callcott, J. J. Jia, J. Carlisle, L. Terminillo A. Asfaw, R. C. Perera., *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 4, 2649-2658
- [5] J. Zaanen, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 12 8074-8083
- [6] E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B* 1977, **15**, 10, 4596-4601
- [7] H. Ohashi, Y. Ito, T. Tochio, A. M. Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima., *Rad. Phys. Chem.* 2006, **75**, 1493-1496
- [8] M. Ohno., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2006, **150**, 27-34
- [9] M. R. Zalutsky, E. S. Macias., *Phys. Rev. A* 1975, **11**, 3, 1093-1096
- [10] F. M. F. de Groot., *Inorg. Chim. Acta* 2008, **361**, 850-856
- [11] A. Kotani, M. Matsubara, T. Uozumi, G. Ghiringhelli, F. Fracassi, C. Dallera, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, L. Braicovich., *Rad. Phys. Chem.* 2006, **75** 1670-1675

- [12] Y. Harada, M. Oura, M. Watanabe, T. Tokushima, K. Kobayashi, T. Takeuchi, S. Shin., *RIKEN Rev.* 2002, **46**, 45-47
- [13] N. V. Joshi, J. Luengo, S. Alvarez, J. Martin., *Mater. Lett.* 2005, **59**, 345-348
- [14] G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani, L. Braicovich., *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005, **17**, 5397-5412
- [15] J. Jiménez-Mier, U. Diebold, D. L. Ederer, T. A. Callcott, M. Grush, R. C. Perera., *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 184105
- [16] S. M. Butorin, J. -H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper, J. Nordgren., *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 7, 4405-4408.
- [17] P. F. Schofield, G. Van der Laan, C. M. B. Henderson, G. Cressey., *Miner. Mag.* 1998, **62**, 1, 65-75
- [18] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, G. T. Woods, T. A. Callcott, N. D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi, V. R. Galakhov, D. L. Ederer., *J. Solid State Chem.* 2003, **170**, 188-191.
- [19] M. Keeton, B. Fa-Chun, A. B. P. Lever., *Can. J. Chem.*, 1971, **49**, 192-198
- [20] J. R. Perumareddi., *J. Phys. Chem.*, 1967, **71** (10), 3155-3165
- [21] C. Theil, J. van Elp, F. Folkmann., *Phys. Rev. B.* 1999, **59**, 12, 7931-7936
- [22] I. M. Curelaru, E. Suoninen, P. Ahlqvist, P. Apell, E. Minni, T. Ronnhult, K. -G. Strid., *Phys. Rev. B* 1980, **22**, 10, 4698-4709
- [23] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, J. Lu., *Optics Commun.* 2001, **194**, 201-206
- [24] W. O. Milligan, L. W. Vernon., 1952, **56** 145-
- [25] E. Stavitski, F. de Groot CTM4XAS Charge Transfer Multiplet Calculations for X-Ray Absorption Spectroscopy version 0.3 Alpha Build 3 Inorganic Chemistry and Catalysis, Utrecht University 2008
- [26] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, London, U. K. 1957
- [27] L. F. Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, D. A. Muller., *Phys. Rev Lett.* 2006, **97**, 256803
- [28] S. M. Butorin, T. Kaurila, L. I. Johansson., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999, **101-103**, 739-743
- [29] A. Tanaka, T. Jo., *J. Phys Soc. Jpn.* 1992, **61**, 6 2040-2047
- [30] K. H. Jack, V. Gutmann., *Acta Cryst.* 1951, **4**, 246
- [31] H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11, 7422-7432
- [32] E. Pavarini, A. Yamasaki, J. Nuss, O. K. Andersen., *New J. Phys.* 2005, **7**, 188
- [33] C. Marquina, M. Sokora, M. R. Ibarra, A. A. Nugroho, T. T. M. Palstra., *J. Magnet. Magnetic Mater.* 2005, 290-291, 428-430
- [34] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, B. Ouladdiaf, M. C. Rheinstädter, M. Ohl, L. P. Regnault, M. Miyasaka, Y. Tokura, B. Keimer., *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 094440
- [35] S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura., *J. Luminescence*, 2004, **108**, 185-188
- [36] S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura., *Phys. Rev. B* 2003, **68**, 035106
- [37] J. Schnadt, P. A. Brühwiler, L. Patthey, J. N. O'Shea, S. Södergren, M. Odelius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bässler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Martensson., *Nature*, 2002, **418**, 620-623
- [38] L. Wang, W. Chen, A. T. S. Wee., *Surf. Sci. Rep.* 2008, **63**, 465-486
- [39] P. A. Brühwiler, O. Karis, N. Martensson., *Rev. Mod. Phys.* 2002, **74**, 703
- [40] L. Braicovich, G. Van der Laan., *Phys. Rev. B* 2008, **78**, 174421
- [41] A. Föhlisch, D. Menzel, P. Feulner, M. Ecker, R. Weimar, K. L. Kostov, G. Tyuliev, S. Lizzit, R. Larciprete, F. Hennies, W. Wurth., *Chem. Phys.* 2003, **289**, 107-115.
- [42] A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Flik, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique, W. Wurth., *Nature Lett.* 2005, **436**, 373
- [43] A. Föhlisch., *Appl. Phys. A* 2006, **85**, 351-359
- [44] C. Keller, M. Stichler, A. Fink, P. Feulner, D. Menzel, A. Föhlisch, W. Wurth., *Appl. Phys. A* 2004, **78**, 125-129

- [45] W. Wurth, D. Menzel., *Chem. Phys.* 2000, **251**, 141-149
- [46] M. P. Jong, W. Osikowicz, S. L. Sorensen, S. Segeyev, Y. H. Geerts, W. R. Salaneck., *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 40, 15784-15790
- [47] D. Menzel., *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 2212-2223
- [48] O. Karis, A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, C. Puglia, N. Wassdahl, N. Martensson., *Phys. Rev. Lett.* 1996, **76**, 8, 1380.
- [49] M. Deppe, A. Föhlisch, F. Hennies, M. Nagasono, M. Beye, D. Sánchez-Portal, P. M. Echenique, W. Wurth., *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 174708.
- [50] M. Magnuson, J. -E. Rubensson, A. Föhlisch, N. Wassdahl, A. Nilsson, N. Martensson., *Phys. Rev. B* 2003, **68**, 045119
- [51] C. D. Lindstrom, X. -Y. Zhu., *Chem. Rev.* 2006, **06**, 10, 4281-4300
- [52] A. Föhlisch, D. Menzel, P. Feulner, m. Ecker, R. Weimar, K. L. Kostov, G. Tyuliev, S. Lizzit, R. Larciprete, F. Hennies, W. Wurth., *Chem. Phys.* 2003, **289**, 107-115
- [53] M. O. Krause., *J. Phys. Chem. Ref Data*, 1979, **8**, 2 307-327
- [54] M. O. Krause., *J. Phys. Chem. Ref Data*, 1979, **8**, 2 329-337
- [55] J. C. Fuggle, S. F. Alvarado., *Phys. Rev. A* 1980, **22**, 4, 1615-1624
- [56] R. D. Cowan., *The theory of atomic structure and spectra.* University of California Press, Berkeley, 1981.
- [57] A. L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, U. Heinzmann., *Nature* 2007, **449**, 1029-1032
- [58] S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, M. O. Krause., *Phys. Rev. A* 1991, **43**, 5, 2338
- [59] La función Pearson 7 tiene la forma  $f(x) = a \left[ 1 + (x - b)^2 / (c^{2d}) \right]^{-d}$  donde  $a$  es la amplitud del pico,  $b$  es la posición del centroide,  $c$  es la mitad del ancho a la mitad de la altura y  $d$  es forma del pico. Para  $d=1$ , la función es una Lorentziana  $d \geq 20$  la forma es una Gaussiana.
- [60] T. O. Montes, F. Bondino, E. Magnazo, M. Zangrado, K. Kuepper, V. R. Galakhov, Y. M. Mukovskii, M. Neumann, F. Parmigiani., *Phys. Rev. B* 2006, **74**, 205409
- [61] F. Gel'mukhanov, H. Agren., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **88-91**, 29-33
- [62] T. Pfeifer, M. J. Abel, M. Nagel, A. Jullien, Z. -H. Loh, M. J. Bell, D. M. Neumark, S. R. Leone., *Chem. Phys. Lett.* 2008, **463**, 11-24.
- [63] S. Shin, M. Fujisawa, H. Ishii, Y. Harada, M. Watanabe, M. M. Grush, T. A. Callcott, R. C. C. Perera, E. Z. Zurmaev, A. Moewes, R. Winarski, S. Stadler, D. L. Ederer., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, **92**, 197-205.
- [64] O. Y. Khyzhun, T. Strunskus, W. Grünert, Ch. Wöll., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2005, **149**, 45-50
- [65] J. D. Kingsley, G. W. Ludwig., *J. Appl. Phys.* 1970, **41**, 1, 370-375
- [66] A. Tonomura, J. Endo, H. Yamamoto, K. Usami., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1978, **45**, 5, 1684-1689
- [67] C. Eylem, Y. -C. Hung, H. L. Ju, J. Y. Kim, D. C. Green, T. Vogt, J. A. Hriljac, B. W. Eichhorn, R. L. Greene, L. Salamanca-Riba., *Chem. Mater.* 1996, **8**, 418-427
- [68] O. Yi. Khyzhun, T. Strunskus, W. Grünert, Ch. Wöll., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2005, **149**, 45-50
- [69] R. J. O. Mossaneck, A. Mocellin, M. Abbate, B. G. Searle, P. T. Fonseca, E. Morikawa., *Phys. Rev. B* 2008, **77**, 075118
- [70] S. Atzkern, S. V. Borisenko, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. Klemm, S. Horn., *Phys. Rev. B* 2000, **61**, 19, 12792-12798
- [71] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, M. Petersen., *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 16, 10583-10590
- [72] V. Eyert, K. -H. Höck., **Phys. Rev. B** 1998, **57**, 20, 12727-12737
- [73] J. Y. Kempf, B. Silvi, A. Dietrich, C. R. A. Catlow, B. Maigret., *Chem. Mater.* 1993, **5**, 5, 641-647
- [74] S. Laubach, P. C. Schmidt, A. Thiben, F. J. Fernandez-madriral, Q. -H. Wu, W. Jaegermann, M. Klemm, S. Horn., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, **9**, 2564-2576
- [75] F. W. Kutzler, D. E. Ellis, D. J. Lam, B. W. Veal, A. P. Paulikas, A. T. Aldred, V. A. Gubanov., *Phys. Rev. B* 1984, **29**, 2, 1008-1021



- [76] K. S. Sohn, I. W. Zeon, H. Chang, S. K. Lee, H. D. Park., *Chem. Mater.* 2002, **14**, 2140-2148
- [77] G. Blasse, A. Bril., *Philips Res. Rep.* 1967, **22**, 481
- [78] P. Parhi, V. Manivannan., *Solid State Sciences*, 2008, **10**, 8, 1012-1019
- [79] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, T. Asada., *Phys. Rev. B* 1996, **53**, 19, 12742
- [80] T. Arima, Y. Tokura, J. B. Torrance., *Phys. Rev. B* 1993, **48**, 23, 17006
- [81] T. Arima, Y. Tokura., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1995, **64**, 7, 2488-2501
- [82] M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, S. Uchida., *Phys. Rev. B* 1993, **47**, 11, 6197-6202
- [83] Y. Hotta, Y. Mukunoki, T. Susaki, H. Y. Hwang, L. Fitting, D. A. Muller., *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 031918
- [84] M De Raychaudhury, E. Pavarini, O. K. Andersen., *Phys. Rev. Lett.* 2007, **99**, 126402
- [85] M. Sayer, R. Chen, R. Fletcher, A. Mansingh., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975, **8**, 2059-2071
- [86] J. B. Webb, M. Sayer., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1976, **9**, 4151-4164
- [87] H. C. Nguyen, J. B. Goodenough., *Phys. Rev. B* 1995, **52**, 12, 8776-8787
- [88] H. Wadati, Y. Hotta, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang., *J. Appl. Phys.* 2007, **102**, 053707
- [89] T. Higuchi, Y. Hotta, T. Susaki, A. Fujimori, H. Y. Hwang., *Phys. Rev. B* 2009, **79**, 075415

## Conclusiones

### Preparación y caracterización de la muestras

- Se prepararon los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  por reacción de estado sólido (RES) que produce muestras con distribuciones no homogéneas de tamaño de grano del orden de micrómetros. Estos resultados se contrastaron con la ruta de sol-gel vía polimerización de la acrilamida (SGPA) que produce muestras con distribuciones homogéneas de tamaño de partícula y grano en la escala de nanómetros.
- El método de vía húmeda como lo es la ruta SGPA permitió disminuir los tratamientos térmicos  $< 600\text{ }^\circ\text{C}$  en comparación con RES  $>1000\text{ }^\circ\text{C}$  para generar los vanadatos con valencia 5+. El agente quelante, la proporción molar AEDT; el valor de  $pH$  (3.4-6.3); la estabilidad de los nitratos (de  $V$ ,  $Y$  y  $La$ ) y la temperatura de gelificación influyen en la estructura cristalina; morfología de los partículas y granos. Además la asistencia de las microondas optimiza el tiempo de obtención de las muestras.
- El compuesto de  $YVO_4$  presenta una estructura cristalina tetragonal en contraste con el compuesto de  $LaVO_4$  que presenta una estructura monoclinica (con posibilidad de obtener la fase metaestable tetragonal dependiendo de las condiciones de preparación por la vía húmeda, véase la segunda conclusión). Estos resultados se comprobaron con los refinamientos de los patrones DRX por el método de Rietveld y están de acuerdo con lo reportado en la literatura.
- La morfología de las partículas en el *gel-LaVO<sub>4</sub>* obtenida por MFA revela partículas en forma de arroz debido a las razones expuestas en la segunda conclusión. Esta forma de las partículas se mantiene hasta la total cristalización en  $LaVO_4$  evaluada por MET. La morfología de los granos evaluada por MEB muestra que la forma de grano es en forma de arroz para el compuesto de  $LaVO_4$  en contraste con el compuesto de  $YVO_4$  que muestra granos en forma esférica. La uniformidad del tamaño y forma del grano obtenida por la ruta de SGPA es muy superior al compararse con los resultados obtenidos para RES.
- La reducción de los compuestos ( $YVO_4 \rightarrow YVO_3$  y  $LaVO_4 \rightarrow LaVO_3$ ) se realizó con: las energías libres de Gibbs (reportadas en la literatura) y el uso de  $Zr$  metálico de acuerdo a los diagramas de Ellingham. Este metal se oxida en presencia de una atmósfera inerte o en vacío por la absorción de oxígenos. Las condiciones térmicas para realizar la reducción de los compuestos fueron: encapsulamiento en tubos de cuarzo sellados al vacío; y una temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante un mes para obtener el compuesto de  $YVO_3$  y 15 días para el compuesto de  $LaVO_3$ . Transcurrido el tratamiento térmico se realizó un enfriado rápido en hielo a fin de capturar “in situ” la fase deseada. Esta diferencia en tiempos parece ser intrínseca de cada compuesto y no hay todavía manera de predecir el tiempo de reducción para otros compuestos.
- Los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  presentan una estructura cristalina ortorrómbica de tipo perovskita. La distorsión es más evidente en el compuesto de  $YVO_3$  por la

rotación de los octaedros  $VO_6$  debido a que el radio iónico de  $Y^{3+}$  es más pequeño que en  $La^{3+}$ .

- El análisis elemental por DEX está de acuerdo con la relación estequiométrica 1:1:4 para los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  y una relación 1:1:3 para los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ .
- Los resultados por IR mostraron bandas relacionadas con los modos de vibración de los tetraedros  $VO_4^{3-}$  durante formación del compuesto  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  y los modos de vibración de los octaedros al reducirse los compuestos a  $YVO_3$  y  $LaVO_3$ . Se observó la presencia de residuos orgánicos en los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  preparados por SGPA.

## Estructura electrónica

- El cálculo multiplete es una herramienta útil en la interpretación de los espectros de absorción de rayos-X. Los resultados obtenidos por este cálculo reproducen mucho mejor al resultado experimental al incluirse los efectos de transferencia de carga. En las siguientes conclusiones se resumen los resultados obtenidos por este cálculo.
- El compuesto de  $V_2O_5$  ( $V^{5+}$ ,  $d^0$ ) exhibe un carácter covalente debido a la hibridización de los orbitales  $2p$  del  $O$  y  $3d$  del  $V$ . El espectro teórico se mejora al trabajar con los parámetros en simetría  $D_{4h}$  (el parámetro  $D_t$  indica que hay distorsión en los tetraedros que rodean al ión vanadio) y al incluir los efectos de transferencia de carga.
- Los compuestos de  $YVO_4$  y  $LaVO_4$  ( $V^{5+}$ ,  $d^0$ ) preparados por RES y SGPA exhiben un carácter iónico debido a la localización de los estados  $3d$ . Esto se vio reflejado en el ensanchamiento en la orilla  $L_2$  debida al proceso de Coster-Kronig en absorción. La combinación de trabajar en simetría  $D_{4h}$ , incluir los efectos de transferencia de carga y dar los valores apropiados de los anchos naturales  $\Gamma$ , permitieron reproducir el desdoblamiento de la orilla  $L_3$  y el ensanchamiento en la orilla  $L_2$ .
- El compuesto de  $VF_3$  ( $V^{3+}$ ,  $d^2$ ) es un referente que exhibe un carácter iónico y que muestra el desplazamiento de la orilla  $L_{2,3}$  del ión vanadio de 2 eV hacia bajas energías. En contraste los compuestos de  $YVO_3$  y  $LaVO_3$  ( $V^{3+}$ ,  $d^2$ ) exhiben un carácter covalente debido a la hibridización de los orbitales  $2p$  del  $O$  y  $3d$  del  $V$ .
- El resultado obtenido por la emisión de rayos-X corrobora la hipótesis del ensanchamiento de  $L_2$  en  $YVO_4$  y  $LaVO_4$ . El espectro de emisión obtenido en la orilla  $L_2$ , muestra el "alineamiento" del pico C-K con la orilla  $L_3$  en absorción. A partir de este resultado se determinaron los tiempos de relajación en los procesos dinámicos de emisión encontrándose para el C-K,  $\tau_{CK} = 0.50$  fs; para el proceso Auger,  $\tau_A = 2$  fs y para  $\tau_\gamma = 70$  femtosegundos. Las consecuencias de este resultado permitieron: distinguir entre un proceso donde el electrón que decae participa por transferencia de carga ( $V_2O_5$ ) y uno donde es espectador porque decae de un

estado localizado (vanadatos  $V^{5+}$ ) y medir el cambio en el apantallamiento de 0.60 eV.

- La espectroscopia RIXS es una herramienta muy útil para identificar en nuestros compuestos que exhiben una valencia 5+, la emisión elástica; la emisión inelástica debida estados de inversión de espín y estados de transferencia de carga. Así como para identificar la fluorescencia normal. En contraste, para los compuestos que exhiben una valencia 3+ permite identificar: la emisión elástica, la emisión inelástica debida a las transiciones  $d \rightarrow d$  y los estados de transferencia de carga, además de la fluorescencia normal.
- La determinación de la brecha prohibida indica que los compuestos con configuración electrónica  $d^0$  presentan un carácter aislante en comparación con los compuestos con configuración electrónica  $d^2$  que presentan un carácter semiconductor.

## Apéndice A

### Refinamiento por el método de Rietveld.

El refinamiento de los patrones de DRX permite corroborar que la estructura cristalina que estamos proponiendo sea la adecuada. Este análisis se fundamenta en el método de Rietveld [1-3].

El método ajusta cada una de las reflexiones individuales del patrón de difracción. Utiliza los parámetros que describen el perfil, las aberraciones instrumentales y los factores dependientes de la muestra, como la posición atómica, la intensidad y el ancho del pico. Estos parámetros son ajustados al perfil experimental mediante un método de mínimos cuadrados.

El refinamiento se realizó en con el programa powdercell [4]. Se uso una función pseudo-Voigt, que considera una mezcla de función Gaussiana y Lorentziana.

Los patrones de difracción refinados son obtenidos a temperatura ambiente en la región de 20-120 ° con tamaño de paso de 0.020 ° y tiempo por paso de 9 s.

#### A.1 Compuesto de $YVO_4$ obtenido por SGPA y RES.

Las posiciones que se usaron para realizar los refinamientos en el compuesto de  $YVO_4$  se indican en la Tabla A-1 y son tomados de Baglio *et al.* [5].

Tabla A-1

<i>Ión</i>	Wyckoff [6]	x	y	z
Y	4a	0	3/4	1/8
V	4b	0	1/4	3/8
O	16h	0	0.4346	0.2023

En la Tabla A-2 se muestran los parámetros refinados de la celda unitaria y los indicadores de la bondad del ajuste (Rp, Rwp y Rexp). El compuesto de  $YVO_4$  preparado por RES y SGPA, presenta una celda unitaria tetragonal (zirconio) con grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  (notación de Schoenflies) [7-9]  $I4_1/amd$  (notación Hermann-Maguin) No. 141 (Tablas Internacionales) [10-22] semejante al  $ZrSiO_4$  [23].

Tabla A-2

	$YVO_4$ SGPA	$YVO_4$ RES
Unidades por celda	4	4
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.241	4.241
a (Å)	7.123	7.123
b (Å)		
c (Å)	6.292	6.292
V (Å) <sup>3</sup>		

$R_p$	49.93	48.13
$R_{wp}$	82.06	81.95
$R_{exp}$	1.39	1.37

En lado derecho de la Fig. A.1 se muestra el patrón de difracción refinado (superior) y los residuos (abajo). En el lado izquierdo se muestra la estructura cristalina con celda unitaria tetragonal. En esta estructura el átomo de vanadio tiene a cuatro átomos oxígenos situados en las esquinas de un tetraedro equilátero  $VO_4$ . La simetría de  $VO_4$  es  $T_d$  [13, 24]. Las distancias entre los enlaces  $V-O$  son de 1.706 Å y las distancias  $O-O$  son 2.70 y 2.72 Å. El itrio esta coordinado con dos conjuntos de cuatro átomos de oxígeno. Estos ocho átomos de oxígeno forman un cubo distorsionado (dodecaedro tetragonal,  $YO_8$ ). La simetría del itrio es  $D_{2d}$  [13, 14, 21, 24-26] Las distancias de enlace  $Y-O$  son 2.299 y 2.443 Å. Los dos tipos de cúmulos que caracterizan al compuesto de  $YVO_4$  son  $VO_4^{3-}$  y  $YO_8^{13-}$  [6]. Esta estructura se le conoce como *t-zirconio*.

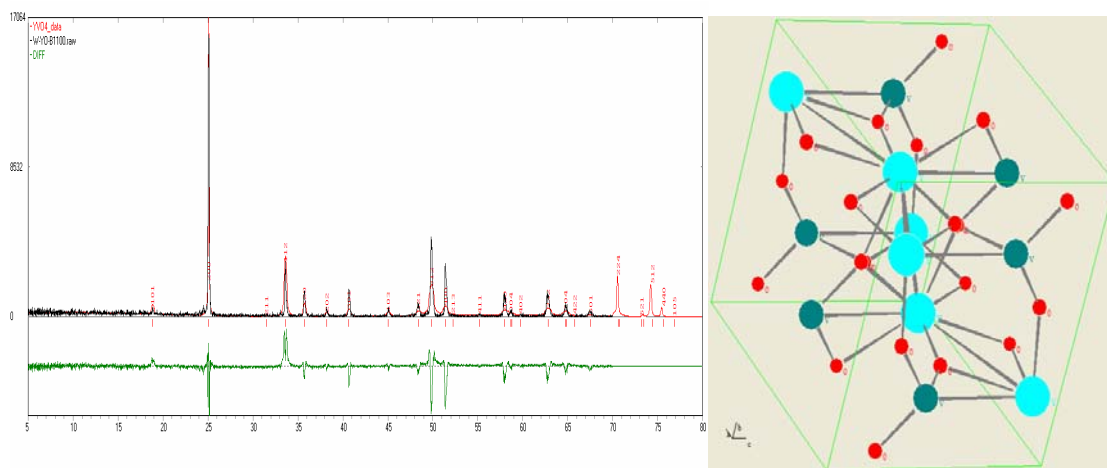


Fig. A.1. Difractograma refinado para la muestra de  $YVO_4$  preparada por SGAP (arriba). En la parte inferior se muestran los residuos. En el lado izquierdo se representa esquemáticamente la estructura cristalina

## A.2 Compuesto de $LaVO_4$ obtenido por SGPA y RES.

Las posiciones que se usaron para realizar los refinamientos en el compuesto de  $LaVO_4$  se indican en la Tabla A-3 y son tomados de Bashir *et al.* [27].

Tabla A-3

Ión	Wyckoff	x	y	z
La	4e	0.2756	0.1569	0.1034
V	4e	0.3005	0.1659	0.6151
O1	4e	0.2399	0.0036	0.4423
O2	4e	0.3808	0.3297	0.4955
O3	4e	0.4755	0.1076	0.8148
O4	4e	0.1254	0.2167	0.7259

En la Tabla A-4 se muestran los parámetros refinados de la celda unitaria y los indicadores de la bondad del ajuste. El compuesto de  $LaVO_4$  preparado por RES y SGPA, presenta una celda unitaria de monoclinica con grupo espacial  $C_{2h}^5$  [28, 29]  $P2_1/n$  No. 14 [30-35] semejante al  $CePO_4$  [36]. Esta estructura se denota por *m-monazita*.

Tabla A-4

	<i>LaVO<sub>4</sub></i> SGPA	<i>LaVO<sub>4</sub></i> RES
Unidades por celda	4	4
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.891	4.891
a (Å)	7.0434	7.0434
b (Å)	7.2801	7.2801
c (Å)	6.7224	6.7224
V (Å) <sup>3</sup>	334.702	334.702
R <sub>p</sub>	51.15	51.17
R <sub>wp</sub>	76.54	77.14
R <sub>exp</sub>	1.23	1.18

En el lado derecho de la Fig. A.2 se muestra el patrón de difracción refinado con celda unitaria monoclinica (arriba) y los residuos del refinamiento (abajo). En el lado izquierdo se muestra la estructura cristalina. La diferencia que hay entre el compuesto de *YVO<sub>4</sub>* y *LaVO<sub>4</sub>* es que *LaVO<sub>4</sub>* encuentra una estabilidad termodinámica formado tetraedros distorsionados *VO<sub>4</sub>*. Hay dos posibles factores; el método de preparación que discutimos en el capítulo 3 dan por resultado esta estructura; el otro factor el radio iónico del *La<sup>3+</sup>* es más grande que el *Y<sup>3+</sup>* [37]. Ambos factores están de acuerdo con la literatura.

La figura que expone a la estructura se observa que el átomo de vanadio esta en el centro de un tetraedro distorsionado con átomos de oxígeno. Las distancias van de 1.6191 a 1.9827 Å. El átomo de *La* muestra una coordinación irregular de 9 átomos de oxígeno que van de 2.0459 a 2.9073 Å. La simetría del *La<sup>3+</sup>* baja a *C<sub>1</sub>*, mientras que los *VO<sub>4</sub>* distorsionados presentan una simetría *T<sub>d</sub>* [28]. En este párrafo queremos indicar que hay trabajos alternos que proponen la celda unitaria tetragonal con grupo espacial *D<sub>4h</sub><sup>19</sup>* *I4<sub>1</sub>/amd* No. 141 [38, 39] semejante al *ZrSiO<sub>4</sub>* [23]. Por lo que la estructura cristalina de este compuesto es aún objeto de estudio.

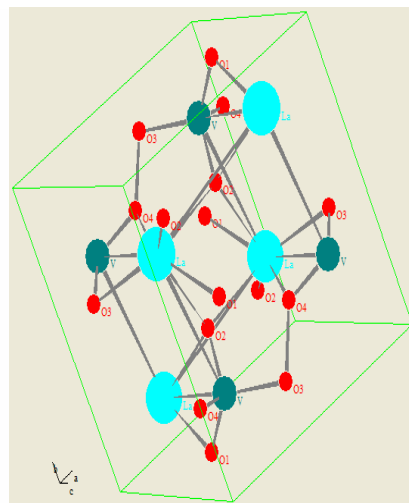
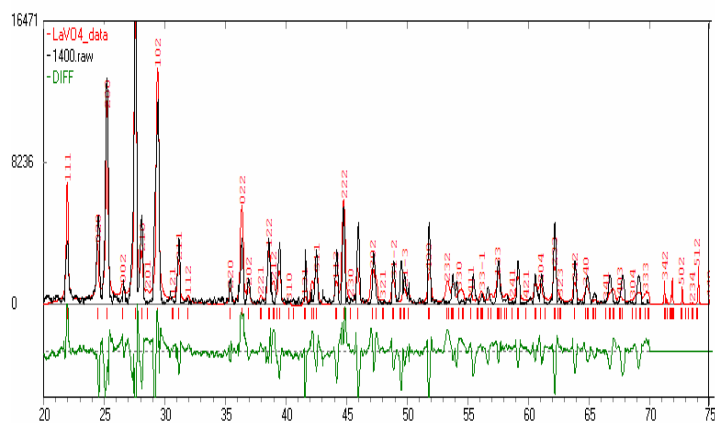


Fig. A.2. Difractograma refinado para la muestra de  $LaVO_4$  preparada por SGAP (arriba). En la parte inferior se muestran los residuos. En el lado izquierdo se representa esquemáticamente la estructura cristalina.

### A.3 Compuesto de $YVO_3$ obtenido por SGPA y RES.

Las posiciones que se usaron para realizar los refinamientos en el compuesto de  $YVO_3$  se indican en la Tabla A-5 y son tomados de Blake *et al.* [40].

$YVO_3$ Ion	Wyckoff	x	y	z
Y	4c	0.98071(7)	0.43061(6)	$\frac{3}{4}$
V	4b	0	0	0
O1	4c	0.88885(9)	0.96031(9)	$\frac{1}{4}$
O2	8d	0.19084	0.30408	0.05640(4)

En la Tabla A-6 se muestran los parámetros refinados de la celda unitaria y los indicadores de la bondad del ajuste. El compuesto de  $YVO_3$  preparado por RES y SGPA, presenta una celda unitaria de ortorrómbica de tipo perovskita distorsionada con grupo espacial  $D_{2h}^{16}$  [41] Pbnm No. 62 [42-45] semejante al  $GdFeO_3$  [46].

	$YVO_3$ SGPA	$YVO_3$ RES
Unidades por celda	4	4
Densidad ( $g/cm^3$ )	5.5557	5.557
a (Å)	5.284	5.284
b (Å)	5.6056	5.6056
c (Å)	7.58	7.58
V (Å) <sup>3</sup>	224.52	224.52
R <sub>p</sub>	15.03	15.06
R <sub>wp</sub>	19.91	19.93
R <sub>exp</sub>	0.67	0.69

En el lado derecho de la Fig. A.3 se muestra el patrón de difracción refinado con celda unitaria ortorrómbica (arriba) y los residuos (abajo). En el lado izquierdo se muestra la estructura cristalina.



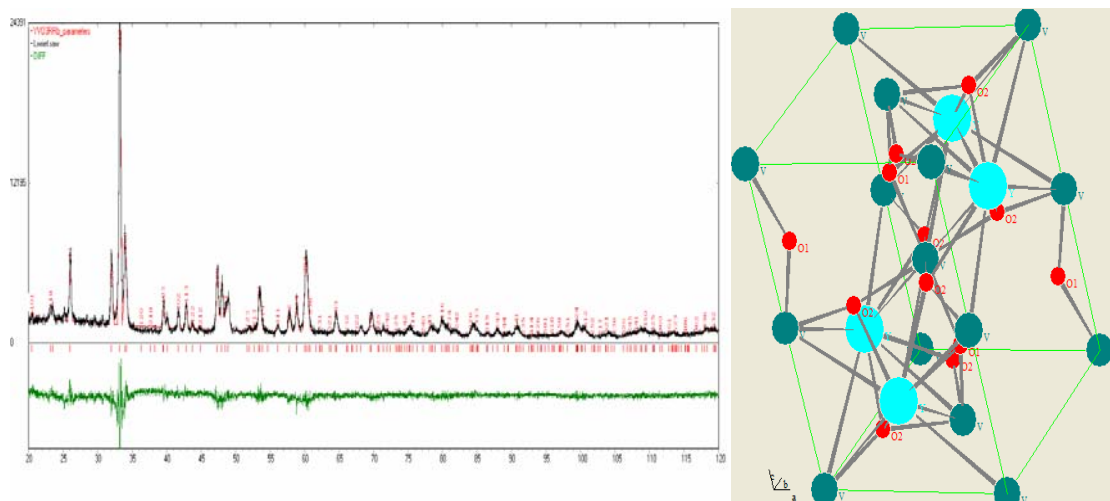


Fig. A.3. Difractograma refinado para la muestra de  $YVO_3$  preparada por SGAP (arriba). En la parte inferior se muestran los residuos. En el lado izquierdo se representa esquemáticamente la estructura cristalina.

La estructura cristalina de una perovskita ideal  $ABO_3$  pertenece al grupo espacial cúbico  $Pm\bar{3}m$ . El catión vanadio en el sitio  $B$  está coordinado octaédricamente por seis átomos de oxígeno. Esta estructura denotada por  $VO_6$  suele estar distorsionada bajando la simetría. La razón se debe a los radios iónicos de los átomos [37]. Cuando el sitio  $A$  está ocupado por  $Y^{3+}$ , debido a su pequeño radio iónico los octaedros tienden a oscilar en el eje  $b$  y rotan en el  $c$ . Todos los sitios ocupados por el vanadio son equivalentes así que está enlazado a sus vecinos con ángulos de  $180^\circ$  [57]. El átomo de vanadio tiene tres pares de enlaces  $V-O$ , dos de ellos cortos con longitud ( $1.98 \text{ \AA}$ ), el otro localizado en el plano  $ab$  es más grande ( $2.05 \text{ \AA}$ ). La simetría para el itrio es  $C_s^{xz}$  y para el vanadio es  $C_1$ . Los doce oxígenos están distribuidos en dos sitios no equivalentes  $4c$  y  $8d$  con simetría  $C_s^{xz}$  y  $C_1$  [41]. La simetría para el grupo  $VO_3^{3-}$  es  $O_h$  [41].

#### A.4 Compuesto de $LaVO_3$ obtenido por SGPA y RES.

Las posiciones que se usaron para realizar los refinamientos en el compuesto de  $LaVO_3$  se indican en la Tabla A-7 y son tomados de Bordet *et al* y Khan *et al*. [47, 48].

Tabla A-7

Ión	Wyckoff	x	y	z
La	4b	0.0295(4)	1/4	0.9951(8)
V	4c	1/2	0	0
O1	4c	0.4880(6)	1/2	0.0707(10)
O2	8d	0.2831(6)	0.0387(4)	0.7168(6)

En la Tabla A-8 se muestran los parámetros refinados de la celda unitaria y los indicadores de la bondad del ajuste. El compuesto de  $LaVO_3$  preparado por RES y SGPA, presenta una celda unitaria de ortorrómbica de tipo perovskita distorsionada con grupo espacial  $D_{2h}^{16}$  [49]  $Pbnm$  No. 62 [50-55] semejante al  $GdFeO_3$  [46].

Tabla A-8

	$LaVO_3$ SGPA	$LaVO_3$ RES
Unidades por celda	4	4

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	6.524	6.524
a (Å)	5.5555	5.5555
b (Å)	7.8487	7.8487
c (Å)	5.5535	5.5535
V (Å) <sup>3</sup>	242.15	242.15
R <sub>p</sub>	45.69	30,87
R <sub>wp</sub>	74.20	72.08
R <sub>exp</sub>	0.46	0.53

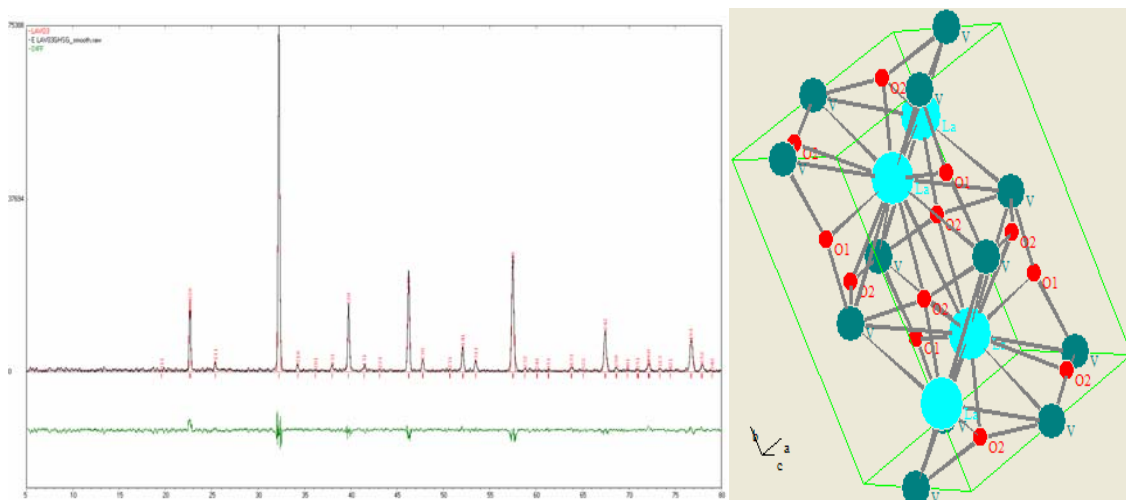


Fig. A.4. Difractograma refinado para la muestra de  $LaVO_3$  preparada por SGAP (arriba). En la parte inferior se muestran los residuos. En el lado izquierdo se representa esquemáticamente la estructura cristalina.

En el lado derecho de la Fig. A.4 se muestra el patrón de difracción refinado con celda unitaria ortorrómbica (arriba) y el residuo (abajo). En el lado izquierdo presentamos la representación de la estructura, esta estructura de acuerdo con lo reportado por Soloyev *et al.* [49]; Takahashi *et al.* [56] y Sawada *et al.* [57]. En contraste con el compuesto de  $YVO_3$  se observa que la rotación es muy evidente en el eje c y es que el ángulo entre V-O-V es mucho más grande en  $LaVO_3$  ( $144.3^\circ$ - $144.8^\circ$ ). Esto se debe al efecto de los radios iónicos. La simetría para el grupo  $VO_3^{3-}$  es  $O_h$  [41].

En este párrafo queremos indicar que hay trabajos alternos que proponen la celda unitaria cúbica [58] y monoclinica [59] con grupo espacial  $D_{4h}^{19}$   $I4_1/amd$  No. 141 semejante al  $ZrSiO_4$  [15].

## A.5 Referencias.

- [1] H. M. Rietveld., *J. Appl. Crystallogr.* 1969, **2**, 65-71.
- [2] R. A. Young, Editor. The Rietveld Method, IUCr, Oxford University Press, 1995
- [3] L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli., *J. Appl. Cryst.* 1992, **25**, 459
- [4] W. Kraus, G. Nolze., PowderCell for Windows Version 2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Germany (2000).
- [5] J. A. Baglio, G. Gashurov., *Acta Cryst. B* 1968, **24**, 292

- [6] R. W. G. Wyckoff., *Crystal Structures*. Vol. 3. Interscience, New York 1963, p. 17
- [7] I. M. Curelaru, E. Suoninen, P. Ahlqvist, P. Apell, E. Minni, T. Ronnhult, K. -G. Strid., *Phys Rev. B* 1980, **22**, 10, 4698-4709
- [8] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, J. Lu., *Optics Commun.* 2001, **194**, 201-206
- [9] W. O. Milligan, L. W. Vernon., *Crystal Structure of Heavy Metal Orthovanadates* 1952, **56** 145
- [10] K. Byrappa, C. K. Chandashekar, B. Basavalingu, K. M. Lokanatha Rai, S. Ananda, M. Yoshimura., *J. Crystal Growth*, 2007, **306**, 94-101.
- [11] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y. Lu., *Solid State Commun.* 2002, **124**, 35-38
- [12] H. Y. Xu, H. Wang, Y. -Q. Meng, H. Yan., *Solid State Commun.* 2004, **130**, 465-468
- [13] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang H. J. Zhang, Y. C. Han., *Chem. Mater.* 2002, **14**, 2224-2231
- [14] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin., *J. Solid State Chem.* 2004 **177**, 2649-2654
- [15] D. R. Ardila, A. S. S. De Camargo, J. P. Andreetta, L. A. O. Nunes., *J. Crystal Growth* 2001, **233**, 253-258
- [16] G. R. Bai, H. Zhang, C. M. Foster., *Thin Solid Films.* 1998, **321**, 115-122
- [17] B. C. Chakoumakos, M. M. Abrahamand, L. A. Boatner., *J Solid State Chem.* 1994, **109**, 197-202
- [18] C. Goutaudier, F. S. Ermeneux, M. T. Cohen-Adad, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli., *Materials Research Bull.* 1998, **33**, 10, 1457-1465
- [19] C. -H. Huang, J. -C. Chen, C. Hu., *J. Crystal Growth* 2000, **211**, 237-241
- [20] F. M. Nirwan, T. K. Gundu Rao, P. K. Gupta, R. B. Pode., *Phys. Stat. Sol. A* 2003, **198**, 2, 447-456
- [21] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand., *Phys. Rev. B*, 1004, **70**, 064109
- [22] A. Watanabe., *J. Solid State Chem.* 2000, **153**, 174-179
- [23] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Mineral.* 1971, **56**, 742
- [24] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast., *Phys. Rev.* 1968, **168**, 3, 964-969
- [25] O. Guillot-Noël, B. Viana, B. Bellamy, D. Gourier, G. B. Zogo-Mboulou, S. Jandl., *Opt. Mater.* 2000, **13**, 427-437
- [26] G. J. Bowden., *Aust. J. Phys*, 1998, **51**, 201-236
- [27] J. Bashir, M. Nasir Khan., *Mater. Lett.* 2006, **60**, 470-473.
- [28] E. Antic-Fidancev, J. Hölsa, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher., *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991, **3**, 6829-6843
- [29] C. Jia, L. Sun, L. You, X. Jiang, F. Luo, Y. Pang, C. Yan., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109** 3284-3290
- [30] C. E. Rice, W. R. Robinson., *Acta Cryst.* 1976, **B32**, 2232-2233
- [31] U. Kolitsch, D. Holtstam., *Eur. J. Mineral.* 2004, **16**, 117-126
- [32] K. Daimon, W. Min, Y. Hikichi, N. Wada, T. Matsubara, T. Ota., *Chem. Soc. Jpn* 2003, **3**, 455-458
- [33] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito., *J. Alloys Compds*, 2007, **427**, 219-222
- [34] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **205**, 295-304
- [35] S. Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta., *Materials Research Bull.* 2002, **37**, 2117-2127
- [36] Y. Hikichi., *Mineralogical Journal*, 1991, 15, 6, 268-275
- [37a] R. D. Shannon., *Acta Cryst.* 1976, **A32**, 751; [b] Imperial College, Materials Department [www.imperial.ac.uk/materials/Shannon/Radii](http://www.imperial.ac.uk/materials/Shannon/Radii) [sitio url: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, consultada 27 octubre del 2008].
- [38] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto., *J. Solid State Chem.* 2000, **152**, 486-491
- [39] J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, F. C. J. M. Van Veggel., *Langmuir*, 2005, **21**, 7003-7008
- [40] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menosvsky., *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 174112
- [41] A. A. Tsvetkov, F. P. Mena, P. H. M. van Loosdrecht, D. van der Marel, Y. Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, I. S. Elfimov, G. A. Sawatzky., *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 075110
- [42] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, B. Ouladdiaf, M. C. Rheinstädter, M. Ohl, L. P. Regnault, M. Miyasaka, Y. Tokura, B. Keimer., *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 094440

- [43] H. Sawada, K. Terakura., *Phys. Rev. B* 1998, **58**, 11, 6831-6836
- [44] C. Ulrich, G. Khaliullin, J. Sirker, M. Reehuis, M. Ohl, S. Miyasaka, Y. Tokura, B. Keimer., *Phys. Rev. Lett.* 2003, **91**, 25, 257202-1-257202-4
- [45] H. Kawano, H. Yoshizawa and Y. Ueda., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994, **63**, 8, 2857-2861
- [46] E. Pavarini, A. Yamasaki, J. Nuss, O.K. Andersen., *New J. Phys.* 2005, **7**, 188
- [47] P. Bordet, C. Chailout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S. -W. Heong, H. Takagi, C. S. Oglesby, B. Batlogg., *J. Sol. State Chem.* 1993, **106**, 253-270.
- [48] R. T. A. Kahn, J. Bashir, N. Iqbal, M. Nasir Khan., *Mater. Lett.* 2004, **58**, 1737-1740.
- [49] I. V. Solovyev., *Phys. Rev. B* 2006, **74**, 054412
- [50] A. Masuno, T. Terashima, M. Takano., *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 275-278
- [51] H. C. Nguyen, J. B. Goodenough., *J. Solid State Chem.* 1995, **119**, 24-35
- [52] M. Onoda, H. Nasagawa., *Solid State Commun.* 1996, **99**, 7, 487-491
- [53] P. N. Trikalitis, T. V. Bakas, A. C. Moukarita, A. T. Sdoukos, T. Angelidis, P. J. Pomonis., *Appl. Catal. A*, 1998, **167**, 295-308
- [54] J. Kikuchi, H. Yasuoka, Y. Kokubo, Y. Ueda., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994, **63**, 10, 3577-3580
- [55] S. Sugai, K. Hirota., *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 020409
- [56] M. Takahashi, J.-I. Igarashi., *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 205114
- [57] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, T. Asada., *Phys. Rev. B.* 1996, **54**, 19, 12742-12749
- [58] H. L. Yakel, Jr., *Acta Cryst.* 1955, **8**, 394-398
- [59] N. Hamada, H. Sawada, I. Solovyev, K. Terakura., *Physica B* 1997, **237-238**, 11-13

## Artículos en revistas arbitradas.

- [1] J. Jiménez Mier, **G. Herrera Pérez**, P. Olalde Velasco, E. Chavira, I. Jiménez DelVal, D. L. Ederer, Study of the Electronic Structure of Transition Metal Compounds by Absorption and Emission of X-rays. *Rev. Mex. Fis.* 2007, **53**, 3, 38-42
- [2] J. Jiménez-Mier, **G. M. Herrera Pérez**, P. Olalde-Velasco, E. Chavira, I. Jiménez DelVal, D. L. Ederer and T. Schuler. Electronic Structure of transition metal fluorides and oxides determined by resonant X-ray Absorption and X-ray emission spectroscopies. *Rad. Effects & Defects in Solids*. 2007, **162**, 7-8, 613-620
- [3] J. Jiménez Mier, **G. M. Herrera Pérez**, P. Olalde Velasco, D. L. Ederer and T. Schuler. Ligand field and interference effects in *L*-edge x-ray Raman scattering of *MnF<sub>2</sub>* and *CoF<sub>2</sub>*. *Rev. Mex. Fis.* 2008, **54**, 1, 30-35
- [4] **G. Herrera**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán, C. Flores Synthesis and structural characterization of *YVO<sub>3</sub>* prepared by sol-gel acrylamide polymerization and solid state reaction methods. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008, **46**, 1-10
- [5] **G. Herrera**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, A. Ordoñez, E. Fregoso-Israel, L. Baños, E. Bucio, J. Guzmán, O. Novelo, C. Flores. Structural and morphology comparison between *m-LaVO<sub>4</sub>* and *LaVO<sub>3</sub>* compounds prepared by sol-gel acrylamide polymerization and solid state reaction. *J. Alloy Compd.* 2009, **in press**.

## Resúmenes en extenso

- [6] **G. Herrera Pérez**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán and C. Flores Nanostructure Obtained by Sol-gel Acrylamide Polymerization in Y-V-O System Microscopy and Microanalysis, Cambridge University Press (Extended abstract of a paper presented at Microscopy and Microanalysis 2006 Chicago, Illinois, USA, July 30 – August 3, 2006) 2006, **12**, 2, 736-737
- [7] **G. Herrera**, J. Jimenez-Mier, E. Chavira, A. Moewes, R. Wilks Electronic structure of  $d^0$  vanadates obtained by x-ray absorption and emission spectroscopies. Proceedings of the 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science. Rogério Magalhaes Paniago, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, Brazil, AIP Conference Proceedings 1092 Conference Location and Date: Campinas, Brazil, 20-23 July 2008 Published March 2009; ISBN 978-0-7354-0625-4 One Volume

## Participación en eventos Internacionales

“Nanostructure Obtained by Sol-gel Acrylamide Polymerization in *Y-V-O* System”

**G. Herrera**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán, C. Flores  
Microscopy & Microanalysis 2006  
Chicago, Illinois EU, Julio 30-Agosto 03, 2006

“Electronic Structure of *TiO<sub>2</sub>*, *TiF<sub>4</sub>*, *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* and *VF<sub>4</sub>* Obtained by Resonant Absorption and Emission of X-Rays and Comparison with Atomic Multiplet Model”

XIII International Materials Research Congress,  
Cancún, México, Agosto 20-24, 2006

“Comparative Study of Nanocrystalline Growth and Grain Size Effects on the Microstructure of Lanthanum Titanate Synthesized by Solid State Reaction Method and Sol-gel Acrylamide Route”

**G. Herrera**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán, C. Flores  
International Microscopy Congress  
Sapporo, Japón Septiembre 3-8, 2006

“Electronic Structure of *YVO<sub>3</sub>* and *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* obtained by Resonant Absorption and Emission of X-Rays and comparison with an Atomic Multiplet Model”

**G. Herrera**  
Materials and Austceram  
Sydney, Australia, Julio 4-6, 2007

“Direct Observation of S-R Bonding in Nanosized *La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* and *Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* Compounds Obtained by Sol-Gel Acrylamide Polymerization”

**G. Herrera**, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, A. Ordoñez, E. Bucio, L. Baños, J. Guzmán, E. Fregoso  
Microscopy & Microanalysis 2007  
Fort Lauderdale, Florida, EU, Agosto 13-15, 2007

“Absorción y emisión resonante de rayos X en la orilla *L<sub>2,3</sub>* de compuestos de vanadio”

L Congreso Nacional de Física,  
Veracruz, México Octubre, 2007

“Ligand field and charge transfer effects on the electronic structure of vanadium *d<sup>0</sup>* and *d<sup>2</sup>* compounds”

27th workshop Brandt and Richi  
Playa del Carmen, México, Diciembre 17-19, 2007

“Structural and morphology characterization of *LaVO<sub>3</sub>* prepared by sol-gel acrylamide polymerization and solid state reaction methods”

**G. Herrera**, E. Chavira, J. Jimenez-Mier, A. Ordoñez, E. Fregoso, L. Baños, E. Bucio, J. Guzmán, O. Novelo, C. Flores  
MRS-Asia  
Chongqing, China, Junio 6-9, 2008

“Electronic structure of  $d^0$  vanadates obtained by x-ray absorption and emission spectroscopies”

**G. Herrera**, J. Jimenez-Mier, E. Chavira, A. Moewes, R. Wilks  
6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science.  
Campinas, Brazil, Julio 20-23, 2008

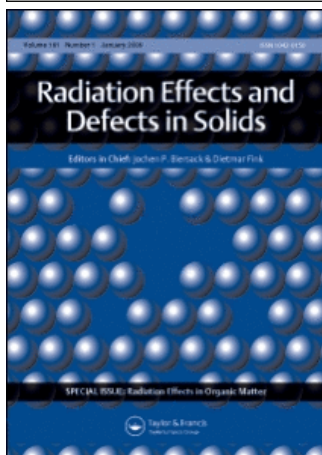
“X-ray Raman scattering at the vanadium  $L_2$ -edge of  $V_2O_5$  and  $d^0$  vanadates”

G. Herrera-Pérez, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, R. Wilks A. Moewes  
International Workshop on Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering  
Uppsala, Suecia, Junio 13-14, 2008

“X-ray Raman scattering at the vanadium  $L_2$ -edge of  $V_2O_5$  and  $d^0$  vanadates”

G. Herrera-Pérez, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, R. Wilks A. Moewes  
21<sup>st</sup> International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes  
Paris, Francia, Junio 22-27, 2008

This article was downloaded by:[UNAM]  
On: 23 August 2007  
Access Details: [subscription number 768409602]  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Radiation Effects and Defects in Solids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713648881>

### Electronic structure of transition metal fluorides and oxides determined by resonant X-ray absorption and X-ray emission spectroscopies

Online Publication Date: 01 July 2007

To cite this Article: Jiménez-Mier, José, Herrera-Pérez, Guillermo M., Olalde-Velasco, Paul, Chavira, Elizabeth, Jiménez, Ioscani, Ederer, David L. and Schuler, Tim (2007) 'Electronic structure of transition metal fluorides and oxides determined by resonant X-ray absorption and X-ray emission spectroscopies', Radiation Effects and Defects in Solids, 162:7, 613 - 620

To link to this article: DOI: 10.1080/10420150701472197

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10420150701472197>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article maybe used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

© Taylor and Francis 2007



## Electronic structure of transition metal fluorides and oxides determined by resonant X-ray absorption and X-ray emission spectroscopies

JOSÉ JIMÉNEZ-MIER\*†, GUILLERMO M. HERRERA-PÉREZ†, PAUL OLALDE-VELASCO†, ELIZABETH CHAVIRA‡, IOSCANI JIMÉNEZ§, DAVID L. EDERER¶ and TIM SCHULER¶

†Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, 04510 México D.F., Mexico

‡Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 04510 México D.F., Mexico

§Facultad de Química, UNAM, 04510 México D.F., Mexico

¶Department of Physics, Tulane University, New Orleans, LA 70118, USA

(Received 19 January 2007; revised 28 March 2007; in final form 29 March 2007)

Experimental data for x-ray absorption at the transition metal  $L_{2,3}$  edge for  $\text{FeF}_2$  and  $\text{CoF}_2$  are presented. They are compared with the results of calculations that include the intra-atomic effects due to the ion atomic multiplet and also of the ligand field splitting of the  $3d$  orbitals. Good overall agreement between experiment and theory is found. We also show resonant x-ray emission data for these compounds obtained at selected excitation energies and compare them with the results of the ligand field atomic multiplet calculation. Very good agreement between the experimental and the calculated energy splittings is found. We also found good agreement for the relative intensities of the emission peaks. This indicates that, as in the case of manganese compounds, the low energy loss peaks are due to decay into  $d$ -excited states of the ground configuration. A comparison of the emission spectra of  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , and  $\text{CoF}_2$  obtained at excitation energies at the top of the corresponding  $L_2$  absorption peak is presented. This provides data for the projected  $d$ -density of states of  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , and  $d^7$  compounds, which are in good agreement with the results of ligand field atomic multiplet calculations.

*Keywords:* X-ray absorption; X-ray emission; Electronic structure; Transition metal compounds

### 1. Introduction

Resonant x-ray absorption and emission spectroscopies have become very useful tools to study the electronic structure of highly correlated compounds [1]. This is particularly true for studies at the  $L_{2,3}$  edge of the  $3d$  transition metal compounds. Their electronic structure is the result of the interplay between intra-atomic effects such as the multiplet structure of the partially filled  $3d^n$  subshell and its spin-orbit splitting and the effects due to the interaction

---

\*Corresponding author. Email: jimenez@nucleares.unam.mx

between the transition metal ion and its ligands, such as the ligand field splitting of the  $3d$  orbitals or charge transfer from the ligand into the metal ion. Resonant x-ray absorption at the  $L_{2,3}$  edge results in the excitation of a  $2p$  electron into an unoccupied  $3d$  orbital. This process directly probes the unoccupied states of  $d$  symmetry. The  $2p$  hole is then filled by resonant x-ray emission, which results in decay into the ground state of the system (elastic emission) or into excited states of the ground configuration (inelastic emission) and thus provides very direct information about the excited states of the  $3d^n$  configuration of the transition metal ion [2].

These resonant x-ray absorption and emission spectroscopies have the advantage that in the whole process, the charge state of the transition metal ion does not change. The emission spectra then give direct information about the energy positions and relative intensities of the decay peaks that can be compared directly with a single calculation for the same ion. In this regard, the atomic multiplet ligand field calculations are particularly useful [3]. These calculations start with a Hartree–Fock calculation of the atomic multiplet [4]. Then the effect of the ligand field splitting of the  $3d$  orbitals into  $t_{2g}$  and  $e_g$  orbitals is included [3].

The  $3d$  transition metal fluorides are interesting systems in this regard. They are certainly the most ionic compounds, and therefore they should clearly show the effect of the atomic multiplet structure. Experimentally, we have found that the absorption and emission spectra of these compounds have sharp, well-defined features. They are thus good candidates for references of absorption and emission spectra of ionic  $3d^n$  compounds. Direct comparison between the spectra of these fluorides and the corresponding oxides also provides information about the effects due to changes in the hybridization with different  $2p$  ligand orbitals.

Recently, we published data for x-ray absorption and resonant emission at the manganese  $L_{2,3}$  edge in  $\text{MnF}_2$  [5]. The results indicate that the x-ray absorption spectrum is the best reference for a  $\text{Mn}^{2+}$  compound, because the corresponding absorption spectrum of  $\text{MnO}$  is usually contaminated by the  $\text{Mn}^{3+}$  spectrum due to surface oxidation [6]. The emission spectra are, however, more bulk sensitive. We therefore found that the resonant emission spectra of both  $\text{MnF}_2$  and  $\text{MnO}$  can be explained within a free ion calculation for  $\text{Mn}^{2+}$  [7]. We also showed that  $\text{LaMnO}_3$  is a very good example of a  $\text{Mn}^{3+}$  (or equivalently a  $d^4$ ) compound [7].

In this paper, we present experimental results for x-ray absorption and resonant emission for  $\text{FeF}_2$  and  $\text{CoF}_2$ . The data are then compared with atomic multiplet ligand field calculations for  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ . We show that they constitute very good examples of resonant emission of  $d^6$  ( $\text{FeF}_2$ ) and  $d^7$  ( $\text{CoF}_2$ ) transition metal compounds. We also present a comparison among the emission spectra of  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , and  $\text{LaMnO}_3$  recorded with excitation energies at the top of the corresponding  $L_2$  absorption peak. We therefore end up with reference resonant emission spectra for  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , and  $d^7$  transition metal compounds.

## 2. Experiment

The experiment took place at beamline 8.0 at the Advanced Light Source of Lawrence Berkeley Laboratory. Monochromatized photons from a 5.0 cm undulator (U5.0) are focused onto the sample, and the resulting fluorescence emission spectra are recorded with a high efficiency x-ray spectrometer. This soft x-ray fluorescence spectrometer is a grazing incidence instrument with a fixed entrance slit and a position sensitive area detector. A total electron yield (TEY) spectrum is obtained by recording the total electric current through the sample, as the energy of the exciting photons is scanned. Photon emission spectra are then recorded

at selected values of the incoming photon energy by positioning the spectrometer detector along the Rowland circle to intercept the wavelength region of interest. Details of the beam line and the spectrometer have been published elsewhere [8]. The incoming radiation flux is monitored by the total photocurrent produced in a gold mesh, placed in front of the beam just before the sample chamber. The monochromator energy is calibrated with the absorption spectrum of metallic manganese iron, cobalt, nickel, and copper samples that cover the entire region between 630 and 940 eV. We estimate that this calibration is accurate within 0.3 eV. The emission energy is then determined by the elastic emission peaks present in several of the spectra. The spectrometer detects photons emitted along the polarization direction of the incoming beam, in the so-called unpolarized geometry [9]. The FeF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub> samples were commercial powders of purity greater than 99%.

The valence emission spectra obtained in the region of the L<sub>2,3</sub> threshold are affected by self-absorption [10]. We corrected for this effect following the procedure that was described in detail in previous papers [11]. All emission spectra shown in this paper are corrected for self-absorption.

### 3. Atomic multiplet ligand field calculation

Resonant x-ray absorption and emission is a coherent second-order process that is described by the Kramers–Heisenberg expression:

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

where  $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$ , and  $|f\rangle$  are the initial-, intermediate-, and final-state wavefunctions with energies  $E_g$ ,  $E_i$ , and  $E_f$ , respectively. The transition operator  $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$  assumes that all are electric dipole transitions,  $\Gamma_i$  is the  $2p$ -core-hole width, and the delta function assures overall conservation of energy. In this paper, we make some of the simplest assumptions to evaluate this expression [5]. We calculate the wavefunctions and the transition matrix elements using free-ion single-configuration Hartree–Fock calculations [3]. For the transition metal ions, these calculations start with a  $3d^n$  ground configuration ( $n = 6$  for Fe<sup>2+</sup> and 7 for Co<sup>2+</sup>). The ligand field interaction is calculated for this basis, and the resulting energy matrices are diagonalized. One then calculates the states that result from an electric dipole excitation of a  $2p$  electron into the  $2p^5 3d^{n+1}$  configuration. We assume that the  $10D_q$  splitting parameter is the same in both the ground and excited configurations. In the present calculation, we also neglect the interference terms in equation (1). We also evaluate it at resonance, which makes the Lorentzian denominator equal to the  $2p$ -core width squared.

In this ligand-field no-interference approximation, an absorption spectrum is obtained by considering all transitions that start in the lowest energy states of the ground configuration, which have significant population at room temperature. Each transition energy is equal to the difference in energy between the ground and excited states, and its intensity is proportional to the square of the electric dipole transition matrix element [3]. For each absorption transition, we obtain an emission spectrum by considering all electric dipole transitions from the excited state into states in the  $3d^n$  ground configuration [6]. The intensity of each emission line is then proportional to the product of squares of transition matrix elements  $|\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 |\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | g \rangle|^2$ .

#### 4. Results and discussion

In figure 1, we present a comparison between the TEY spectrum of  $\text{FeF}_2$  and the calculated absorption spectrum of  $\text{Fe}^{2+}$ . The calculation originally gives [4] the transition matrix elements between the states in the  $3d^6$  ground configuration populated at room temperature and the states in the  $2p^5 3d^7$  excited configuration, and the corresponding photon energies. These transitions are indicated by vertical lines in the top spectrum. They are then convoluted with Fano profiles [12] with  $q = 12.0$  and natural widths of 0.28 up to 719 eV and 0.90 eV between 719 and 735 eV [4]. The sum is then convoluted with a Gaussian instrument profile whose width is 0.6 eV. There is good overall agreement between the experiment and theory for this absorption spectrum. There is a shoulder at 706.4 eV followed by a broad peak centered at 707.8 eV that theory interprets as the result of the superposition of several strong absorption lines. Then there is a second group of peaks whose maximum is at 709.8 eV. The  $L_3$  structure ends with weak peaks centered at  $\sim 712$  eV. The  $L_2$  absorption feature begins with a shoulder at 719.2 eV, it reaches a broad maximum at 720.3 eV, and ends in a broad weak feature that has a maximum at  $\sim 722.6$  eV. The main discrepancy between the experiment and theory is the relative intensity of the peak at 709.8 eV. Theory predicts it to be less than half the maximum absorption, whereas the experiment finds it to be larger than 50%.

We found, for  $\text{MnF}_2$  and  $\text{LaMnO}_3$ , that emission spectra recorded with an excitation energy at the  $L_2$  edge give the best information about  $d$ -excited states in these systems [5, 7]. In figure 2, we present a comparison between the emission spectrum recorded with an excitation energy of 720.3 eV (right at the maximum of the  $L_2$  peak) and the calculated spectrum. Since the ligand field parameter  $10D_q$  used in the absorption calculation was small, we decided to

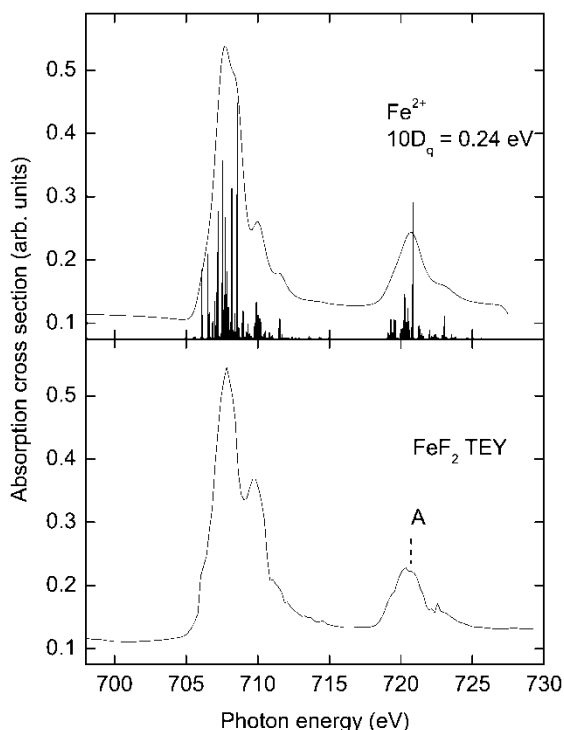


Figure 1. Comparison between the experimental TEY spectrum of  $\text{FeF}_2$  (bottom) and the calculated absorption spectrum of a  $\text{Fe}^{2+}$  ion in an octahedral field (top). For the construction of the theoretical spectrum see the text.

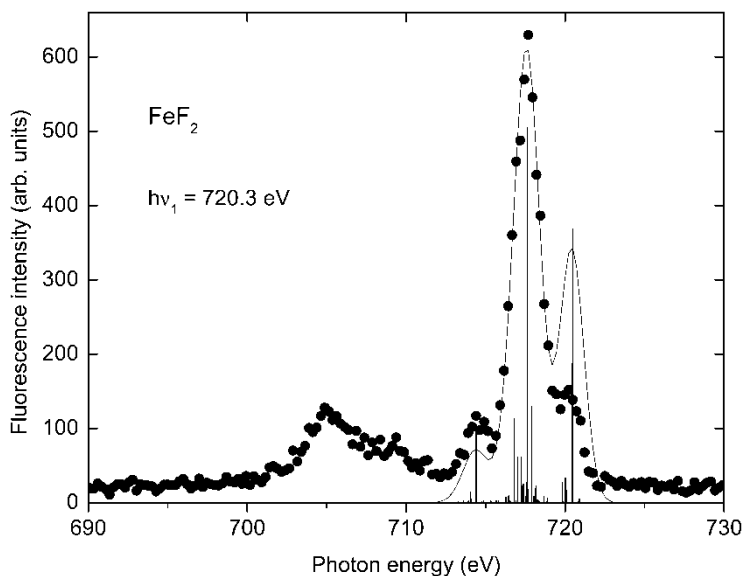


Figure 2. Comparison between the calculated and the experimental emission spectra of  $\text{FeF}_2$  recorded with an excitation energy of 720.3 eV. The dots give the experimental data, and the solid line is the result of the calculation.

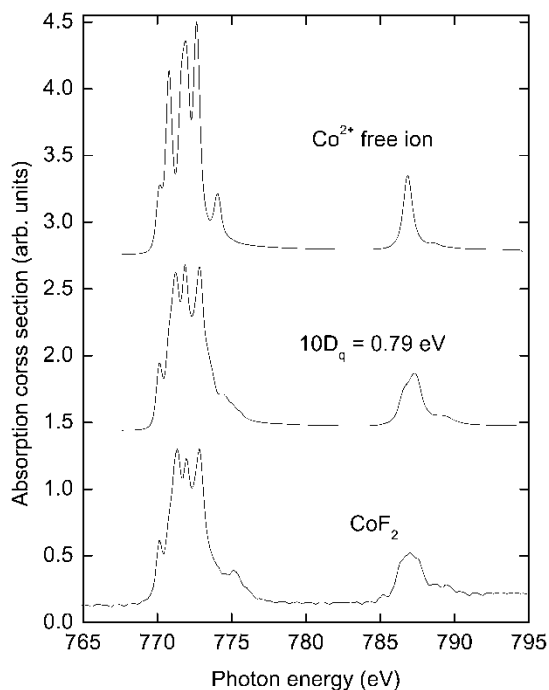


Figure 3. Comparison between the TEY spectrum of  $\text{CoF}_2$  (bottom) and calculated absorption spectra for  $\text{Co}^{2+}$  obtained in the free-ion approximation (top) and with a ligand field parameter  $10D_q = 0.79$  eV (middle).

perform the emission calculation in the free-ion approximation ( $10D_q = 0$  eV). Even under this assumption, the agreement between the experiment and theory is good. Both predict an elastic emission peak at 720.3 eV followed by a strong peak at 717.7 eV and a small peak at 714.5 eV. The experimental data then continues with several features between 700 and

711 eV that correspond to decay into the  $2p_{3/2}$  hole produced *non-resonantly*. This normal  $L_\alpha$  emission cannot be included directly into the calculation. The main discrepancy between the data is that the theory predicts a strongest elastic peak. This might be a result of an effect due to our unpolarized detection geometry [9] that is completely neglected in the calculation. In the free-ion approximation, the ground term of  $\text{Fe}^{2+}$  is a  $3d^6 5D$ . The production of a  $2p_{1/2}$  hole produces spin-mixed states that then decay into lower spin states of the ground  $3d^6$  configuration. The strong inelastic peaks result from decay into triplet states.

In figure 3, we make a comparison between the TEY spectrum of  $\text{CoF}_2$  and the results of a free-ion calculation and a ligand-field calculation with  $10D_q = 0.79$  eV. Both calculations predict the same overall structure, with the  $L_3$  edge containing a low-energy shoulder followed by three strong lines between 775.5 and 776.6 eV. Then, the free-ion calculation predicts a peak at 774 eV that is smeared in the ligand-field calculations. The  $L_2$  edge in the free-ion calculation has two lines only, while the ligand field gives a low-energy shoulder, then the strongest  $L_2$  peak at 787.3 eV, and a weak and broad feature at higher excitation energies. The agreement between the experiment and the ligand field calculation is rather good for this compound.

Next, we make a comparison between the experimental and the calculated emission spectra of  $\text{CoF}_2$ . The results are presented in figure 4. On top, we show the TEY spectrum and give two emission spectra, excited at peaks (b) and (e) in the TEY spectrum. A similar comparison was presented before [13] for the free-ion calculation. Here, we use the results of the ligand field with  $10D_q = 0.79$  eV. The agreement with the experiment is certainly better for the

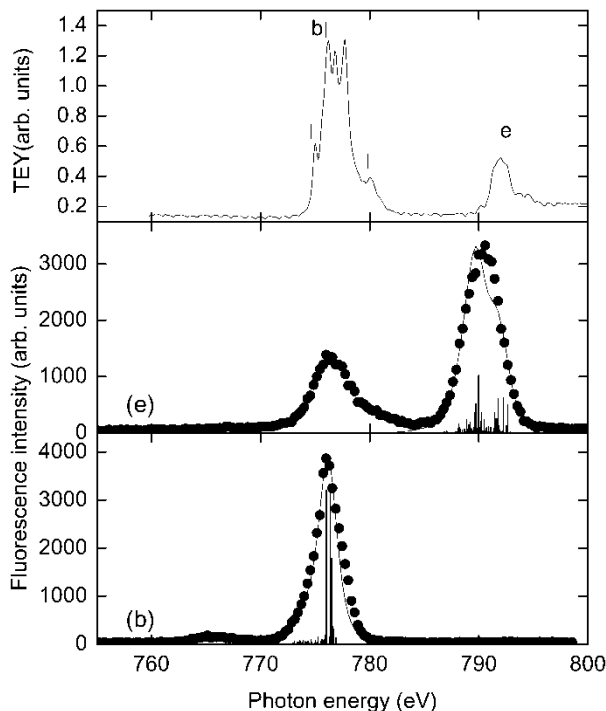


Figure 4. Comparison between calculated and experimental emission spectra of  $\text{CoF}_2$ . Top: TEY spectrum. Bottom: emission spectrum recorded with an excitation energy of 776.0 eV indicated by (b) in the TEY spectrum. Middle: emission spectrum obtained with an excitation energy of 791.9 eV indicated by (e) in the TEY spectrum. The dots give the experimental data, and the lines are the results of the calculation.

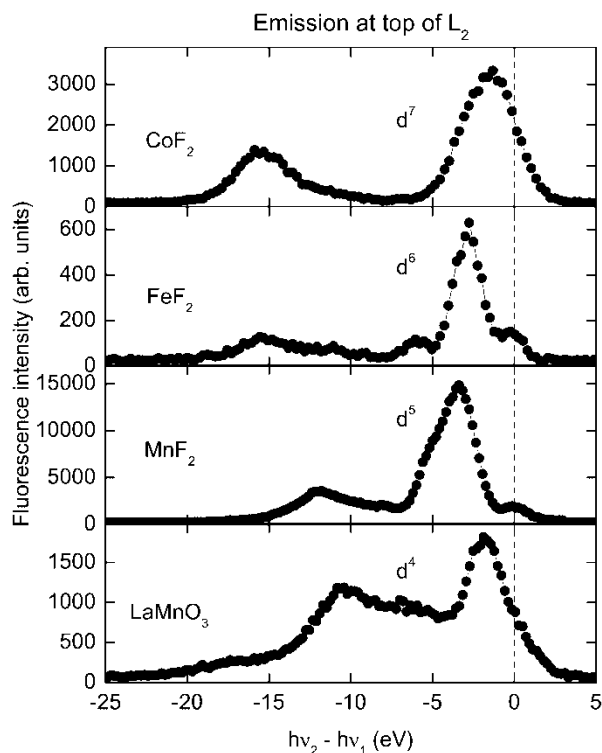


Figure 5. Emission spectra of LaMnO<sub>3</sub>, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub> obtained with excitation energies at the top of the transition metal  $L_2$  edge. The spectra are plotted as functions of the negative of the energy loss  $h\nu_2 - h\nu_1$ .

ligand-field calculation presented here, because in this case, we only need one instrument width to fit the data, whereas in the free-ion calculation, we adjusted it to achieve better agreement with the experiment. Emission at peak (b) is clearly dominated by the elastic peak, but the asymmetry in the line towards lower energies indicates the presence of inelastic peaks that correspond to decay into excited states of the  $3d^7$  ground configuration. We also find in (b) a broad emission peak centered at  $\sim 765$  eV. This emission is due to decay into charge transfer states not considered in the calculation. In (e), decay is dominated into  $d$ -excited states with some elastic emission. Theory clearly underestimates the contribution from the elastic peak. At 776.5 eV, the experimental spectrum has the broad  $L_\alpha$  normal emission peak that cannot be included in the calculation.

Finally, we present a comparison among the emission spectra recorded for an excitation energy at the top of the transition metal  $L_2$  edge for LaMnO<sub>3</sub>, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and CoF<sub>2</sub> (figure 5). As we saw, these are examples of compounds for which the transition metal appears in the configurations  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ , and  $d^7$ , respectively. The spectra are plotted as a function of the negative of the energy loss  $h\nu_2 - h\nu_1$ . Elastic emission therefore appears at zero energy loss. In all these spectra, inelastic is the dominant emission. The position of the maximum of inelastic emission starts at  $-1.89$  eV for LaMnO<sub>3</sub>, then reaches a minimum value of  $-3.41$  eV for MnF<sub>2</sub>, and moves towards elastic emission for the other two compounds ( $-2.86$  and  $-1.45$  eV for iron and cobalt, respectively). In all compounds, the ground state corresponds to maximum spin, and the production of  $d$ -excited states necessarily means flipping at least one of the electron spins. These energies are therefore representatives of the energies needed to flip a spin in the transition metal compounds. As discussed before, these values are in good agreement with the results of ligand-field calculations.

## 5. Conclusions

We presented experimental results for x-ray absorption and resonant x-ray emission for the  $d^6$  and  $d^7$  compounds of  $\text{FeF}_2$  and  $\text{CoF}_2$ , respectively. The data are compared with the results of ligand-field calculations. Good agreement between experiment and theory is found. These results complement previous data for  $d^4$  ( $\text{LaMnO}_3$ ) and  $d^5$  ( $\text{MnF}_2$ ) compounds and allow a direct comparison of the energy needed to flip a spin in the ground configuration of these ionic compounds.

## Acknowledgements

We wish to thank Jonathan Denlinger for his expert help at the soft x-ray end station at the ALS. We acknowledge support from DOE-EPSCOR cluster research Grant No. DOE-LEQSF (1993–1995)-03 and from CONACYT México under grant No. U41007-F. The Advanced Light Source is funded by the Office of Basic Energy Science, US Department of Energy Contract No. DE-AC03-76SF00098.

## References

- [1] A. Kotani, *Eur. Phys. J. B* **47** 3 (2005).
- [2] S.M. Butorin, J.-H. Guo and M. Magnuson *et al.*, *Phys. Rev. B* **54** 4405 (1996).
- [3] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [4] F.M.F. de Groot, *Chem. Rev.* **101**, 1779 (2001); F.M.F. de Groot, *Coord. Chem. Rev.* **249** 31 (2005).
- [5] J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer and T. Schuler, *Phys. Rev. A* **72** 052502 (2005).
- [6] J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer and T. Schuler, *Phys. Rev. B* **70** 035216 (2004).
- [7] J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer and T. Schuler, *Radiat. Phys. Chem.* **75** 1666 (2006).
- [8] J. Jia, T.A. Callcott and J. Yurkas *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1394 (1995).
- [9] Y. Harada and S. Shin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136** 143 (2004).
- [10] D.R. Muller, D.L. Ederer and J. van Ek *et al.*, *Phys. Rev. B* **54** 15034 (1996).
- [11] J. Jiménez-Mier, U. Diebold and D.L. Ederer *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** 184105 (2002).
- [12] U. Fano, *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961).
- [13] J. Jiménez-Mier, G. Herrera-Pérez and P. Olalde-Velasco *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **S53** 38 (2007).



## Study of the electronic structure of transition metal compounds by absorption and emission of X-rays

J. Jiménez-Mier<sup>a</sup>, G. Herrera-Pérez<sup>a,b</sup>, P. Olalde-Velasco<sup>a</sup>, E. Chavira<sup>b</sup>, I. Jiménez-DelVal<sup>c</sup>, and D.L. Ederer<sup>d</sup>

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

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

<sup>c</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,  
04510, México D.F., México.

<sup>d</sup>Department of Physics, Tulane University,  
New Orleans, Louisiana 70118, U.S.A.

Recibido el 2 de marzo de 2006; aceptado el 18 de agosto de 2006

We present results of x-ray absorption and x-ray emission spectroscopies of transition metal oxides and fluorides. The absorption is studied in the vicinity of the transition metal L edge. At selected values of the excitation energy we also show emission spectra. The data are interpreted in terms of the multiplet structure of the transition metal ion in a crystal field, considering also configuration interaction effects in the solid such as charge transfer. The data are compared with results of free-ion calculations that allow a direct interpretation of the absorption spectra. The free-ion calculations also indicate that some of the main emission features correspond to d to d excitations in the compound, with the emission peaks with higher energy losses resulting from production of charge transfer states.

**Keywords:** Synchrotron radiation; x-ray absorption and emission; transition metal oxides and fluorides; electronic structure.

Se presentan resultados de espectroscopias de absorción y emisión de rayos x de óxidos y fluoruros de metales de transición. Se estudia la absorción en la cercanía de la orilla L de absorción del metal de transición. Para algunos valores de la energía de excitación también se muestran espectros de emisión. Los datos se interpretan en términos de la estructura de multiplete del ion del metal de transición en un campo cristalino, considerando también efectos de interacción de configuraciones en el sólido, como es la transferencia de carga. Se comparan los datos con resultados de un cálculo para ion libre que permite una interpretación directa de los espectros de absorción. Los cálculos para iones libres también indican que algunos de los picos de emisión más importantes corresponden a la producción de excitaciones d a d en el compuesto, con picos de emisión a más altas energías de pérdida debidos a estados de transferencia de carga.

**Descriptores:** Radiación de sincrotrón; absorción y emisión de rayos x; óxidos y fluoruros de metales de transición; estructura electrónica.

PACS: 78.70.Ck; 78.70.En

X-ray spectroscopies have become very useful tools to study the electronic structure of complex compounds. The ability to tune the photon energy, together with the high resolution and flux attainable at synchrotron radiation sources has made possible experiments that provide very detailed information about the electronic structure of such compounds [1]. This is particularly useful for 3d transition metal compounds that are inherently complex due to the presence of partially filled d-subshell. X-ray absorption spectroscopy in the region of the transition metal L edge gives information about unoccupied states in the compound. Because it is an electric dipole transition, the absorption process selects unoccupied states of d character, which are precisely the ones responsible for the complex behavior of the system. Normal X-ray emission follows the non-resonant production of a core 2p hole and its subsequent radiative decay provides information about the occupied d states in the transition metal in a higher ionization state. X-ray emission that follows the resonant 2p → 3d excitation at the L absorption edge [1] allows the study of the electronic structure of the transition metal in its original ionic state.

In this work we present x-ray absorption spectra recorded at the transition metal L-edge of  $TiF_4$ ,  $TiO_2$ ,  $MnF_2$ ,

$MnO$ , and  $CoF_2$ . The results are compared with single-configuration Hartree-Fock free-ion calculations that allow a direct interpretation of the states populated in the absorption and then in the decay process. We also show resonant x-ray emission spectra for each compound. These emission spectra are interpreted in terms of the d to d excitation energies in the transition metal, including the possibility of charge transfer from the ligand.

The experiments took place at beam line 8.0.1 of The Advanced Light Source in Berkeley. Details of the beam line can be found elsewhere [2]. The radiation is produced in a 5.0 period undulator. It is monochromatized by one of three gold coated spherical gratings and then it is focused onto the sample. The x-ray absorption signal is monitored by the total sample current. This results in total electron yield (TEY) spectra. The monochromator photon energy was calibrated with  $TiO_2$  and metallic copper TEY spectra. This covers the entire energy region between 440 and 960 eV, and we estimate it to be accurate within 0.4 eV. At selected values of the excitation energy of each TEY spectra we also record x-ray emission spectra. This is done at a low-background soft x-ray spectrometer [2]. It detects photons emitted at right angles with respect to the incoming beam, along its polarization

direction. It has four different gratings that cover the photon energy range between 100 and at least 1000 eV. A variable entrance slit allows control over the spectrometer resolution. The emission spectra are recorded with a position sensitive detector mounted along the Rowland circle. In all samples studied there was resonant elastic emission that allowed the calibration of the spectrometer photon energy. The fluorides and the  $MnO$  were all commercial powders of purity greater than 98%. The  $TiO_2$  was a polycrystalline sample that was compressed into a pellet that was later annealed to 1100° during four days. Powder x-ray diffraction studies indicate that this sample was  $TiO_2$  in the rutile phase. All emission spectra presented in this work are corrected for self absorption [3, 4].

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

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

where  $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$  and  $|f\rangle$  are the initial-, intermediate-, and final-state wavefunctions with energies  $E_g$ ,  $E_i$ , and  $E_f$  respectively. The transition operator  $\vec{e} \cdot \vec{r}$  assumes that all are electric dipole transitions, and the delta function assures overall conservation of energy. In this paper we make the simplest assumptions to evaluate this expression [4]. We calculate the wavefunctions and the transition matrix elements using free-ion single-configuration Hartree-Fock calculations [5]. For the transition metal ions these calculations start with a  $3d^n$  ground configuration ( $n = 0$  for  $Ti^{4+}$ , 5 for  $Mn^{2+}$ , and 7 for  $Co^{2+}$ ). One then calculates the states that result from an electric dipole excitation of a  $2p$  electron into the  $2p^5 3d^{n+1}$  configuration. In the present calculation we also neglect the interference terms in Eq. (1). We also evaluate it at resonance, which makes the Lorentzian denominator equal to the  $2p$  core width squared.

In this free-ion no-interference approximation an absorption spectrum is obtained by considering all transitions that start in the lowest energy states of the ground configuration that have significant population at room temperature. Each transition energy is equal to the difference in energy between the ground and excited states, and its intensity is proportional to the square of the electric dipole transition matrix element [5]. For each absorption transition we obtain an emission spectrum by considering all electric dipole transitions from the excited state into states in the  $3d^n$  ground configuration [4]. The intensity of each emission line is then proportional to the product of squares of transition matrix elements  $|\langle f | \vec{e}_2 \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 |\langle i | \vec{e}_1 \cdot \vec{r} | g \rangle|^2$

The ground state in  $Ti^{4+}$  is simply a  $3d^0 1S$  term. Under strict  $LS$  coupling the only state that can be excited in the  $2p^5 3d^1$  configuration is the  $1P$ . However, the spin-orbit interaction of the  $2p$  hole strongly mixes  $LS$  terms and one can excite three states that have a value of the total angular

momentum  $J = 1$  [6]. The ligand field also plays a significant role, resulting in the splitting of the  $d^1$  configuration into the  $t_{2g}$  and  $e_g$  levels [6]. In a simple free-ion calculation decay will only proceed to the  $1S$  ground state, and one only expects elastic emission (that is, the photon energy of the outgoing electron is the same as the photon energy of the incoming electron). However, a more elaborate model includes the possibility of charge transfer from the ligands [3]. In this case the ground state does not result from only the  $3d^1$  configuration, but there is some mixing with a  $3d^1 \underline{L}$  configuration, where  $\underline{L}$  represents a ligand hole. Inelastic emission is then possible by decay into excited states of this configuration admixture. In this work no attempt is made to explicitly include in the calculation any charge transfer effects.

For  $Mn^{2+}$  the ground state of the  $3d^5$  configuration is the high spin  $6S$  term. Excitation of a  $2p$  electron then results into a group of states that have the term  $2p^5 3d^6 6P$  mixed in Refs. 4 and 7. These excited states are heavily mixed spin states and therefore decay will proceed into the  $6S$  ground state by elastic emission and also into lower spin states (quartets and doublets) of the ground configuration [4, 8]. Therefore the emission spectra contain information about the energy necessary to flip a spin in the  $3d^5$  configuration. In the manganese compounds one also expects charge transfer effects similar to the ones discussed for titanium. Once again, the theoretical results presented here do not explicitly include charge transfer effects.

The ground configuration  $3d^7$  in  $Co^{2+}$  gives rise to a  $4F$  ground term that is split by the  $3d$  spin-orbit interaction into four states with different values of the total angular momentum  $J$ . Only one of these states, namely the  $J = 9/2$  has non-negligible population at room temperature and thus x-ray absorption in  $Co^{2+}$  starts also in a single high-spin and also high  $J$  state. X-ray absorption occurs into states in the  $2p^5 3d^8$  configuration that can be produced by an electric dipole transition from this  $4F_{9/2}$  state. As in the case of  $Mn^{2+}$  [4] the states in the  $Co(3d^7)$  ground configuration are in general well described in  $LS$ -coupling. The excited states in the  $2p^5 3d^7$  configuration are heavily mixed, and neither  $LS$ -coupling nor  $jj$ -coupling are adequate. Decay into lower spin states (in this case doublets) or into lower  $4P$  term are therefore possible.

A comparison between the calculated absorption spectra of  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  and the measured spectra of  $MnF_2$  and  $CoF_2$  is made in Fig. 1. The theoretical spectra are shown at the top panels, and the experimental spectra are shown at the bottom. The theoretical results are given as vertical lines whose heights are proportional to the transition intensity, and also by a continuous line that is the result of adding equal-width Gaussians centered at each line. Here it is important to point out that the overall energy scale of the calculation is shifted to match the experimental spectra. In both cases there is good agreement between experiment and theory, indicating that the main effects are already included in the free-ion model. In  $Mn^{2+}$  theory predicts a strong peak at about 640 eV followed by three peaks of decreasing intensity, all

due to excitation producing a  $2p_{3/2}$  hole. At about 650 eV there are two peaks that result from production of a  $2p_{1/2}$  hole. The TEY spectrum of  $MnF_2$  shows the same features. However, there is also a shoulder on the low energy side of the main peak at 640 eV, and the first of the  $2p_{1/2}$  peaks at 649 eV is also split in the experimental spectrum. These are effects due to the ligand field, and once they are included the agreement between theory and experiment is even better [4]. A similar situation occurs for  $Co^{2+}$ . Theory predicts a dominant group of three peaks at 778 eV, with shoulders at both its low and high energy sides. These all correspond to production of a  $2p_{3/2}$  hole. Then there are two peaks above 790 eV that result from production of a  $2p_{1/2}$  hole. The experiment shows a similar structure, but with different energy splittings and peak intensities. Here again the main discrepancies are due to the ligand field. The broadening of the strong  $2p_{1/2}$  peak at 792 eV is partly due to the crystal field, but there is also an effect due to a Coster-Kronig transition that transfers the  $2p_{1/2}$  hole into a  $2p_{3/2}$  hole with emission of a valence electron into the continuum. This decay reduces the lifetime of the  $2p_{1/2}$  hole and therefore increases its linewidth.

Now we make a comparison of x-ray absorption and emission between oxides and fluorides of titanium and manganese. Titanium is nominally  $Ti^{4+}$  in both  $TiO_2$  and  $TiF_4$ , and manganese appears as  $Mn^{2+}$  in  $MnO$  and  $MnF_2$ . Differences in the x-ray spectra of these compounds should indicate differences in their electronic structure due to the chemical environment.

In Fig. 2 we make a comparison between  $TiO_2$  and  $TiF_4$ . The TEY spectra are shown on top, and two emission spectra for each compound are given below. The TEY spectrum of  $TiO_2$  shown to the left is the one characteristic of  $Ti^{4+}$  in a

slightly distorted octahedral environment [6]. The main  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  absorption peaks are split by the ligand field into two peaks each, corresponding to excitation into the  $t_{2g}$  (indicated by a and d) and  $e_g$  (b, c and e) levels [3]. The splitting between peaks b and c is due to the distortion from octahedral symmetry. At the high energy side of this TEY spectrum there are two weak, broad peaks that occur because of transitions into excited charge transfer states [9]. When the excitation energy is at (a) one gets the emission spectrum shown at the bottom left of Fig. 2. This spectrum has a sharp elastic peak at 458 eV with a shoulder at about 457 eV. Then there is a broad peak that is due to a valence electron filling the  $2p_{3/2}$  hole centered at 450 eV. The simple free-ion model would only predict the elastic peak, and therefore this shoulder can only be due to charge transfer in the ground state of the  $Ti$  ion. The spectrum in the middle of the left side was obtained when the excitation energy is at (e). At this energy one has emission that follows the resonant production of a  $2p_{1/2}$  hole and emission filling a  $2p_{3/2}$  hole produced non-resonantly. Here we have the much weaker elastic peak and its shoulder at 466 eV with the corresponding shoulder at 465 eV. Then there is a strong emission peak at 458 eV with a high energy shoulder just above 460 eV. Finally, there is the normal valence emission centered at 450 eV [3]. A more detailed analysis of the resonant x-ray emission in  $TiO_2$  can be found in references [10] and [3].

The TEY spectrum of  $TiF_4$  shown in Fig. 2 is significantly different. It has the main  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  peaks split by the ligand field. The splitting due to distortion from an octahedral field is different, however. There is a shoulder to the low energy side, and two more shoulders, one between a and b and the other between c and d. Then there are the two

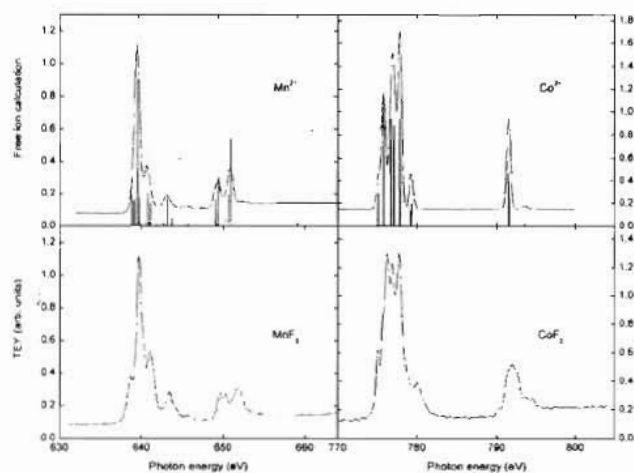


FIGURE 1. Comparison between the theoretical absorption spectra of  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  obtained in the free-ion approximation and the experimental total electron yield spectra of  $MnF_2$  and  $CoF_2$ . Top panels: theoretical results. The vertical lines give the predicted positions and intensities of the absorption lines. The continuous line is the result of considering the superposition of equal width Gaussians centered at each of these absorption lines. Bottom panel: TEY spectra of  $MnF_2$  and  $CoF_2$ .

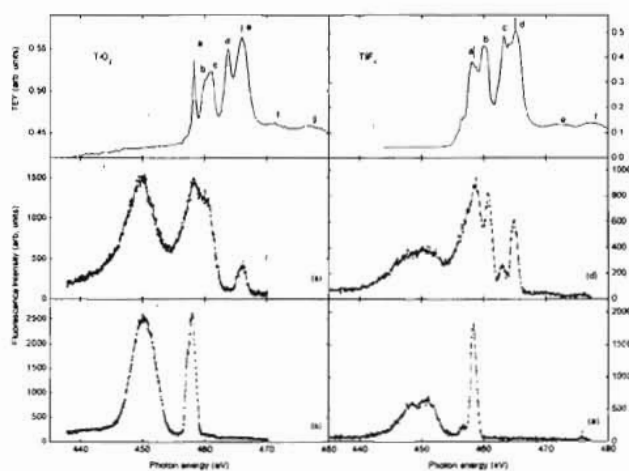


FIGURE 2. Total electron yield (TEY) and resonant emission spectra of  $TiO_2$  (left) and  $TiF_4$  (right). Top panel: TEY spectra. The labels indicate the resonances discussed in the text. Bottom panel: emission spectra obtained when the excitation energy is (a) in both TEY spectra. Middle panel: emission spectra obtained for excitation energies (e) in  $TiO_2$  and (d) in  $TiF_4$ . The solid lines in the emission spectra join the experimental dots and were added to guide the eye.



charge transfer features at the high energy end of the spectrum (e and f). The emission spectrum excited at (a) is shown at the bottom of the figure. This is dominated by a strong elastic peak just above 458 eV with a smaller low energy shoulder. The separation between the elastic and this shoulder is 1.5 eV, larger than the 1.0 eV found for  $TiO_2$ . The broad valence emission appears to be split into two peaks at 448 and 451 eV. The emission recorded when the excitation is at (d) is shown in the middle spectrum. The elastic peak at 465 eV is stronger compared to  $TiO_2$  and there is the charge transfer peak 2.0 eV to its low energy side. There is a broad peak at 459 eV and there is a strong narrow peak at 460.5 eV. Finally, the normal valence emission into the  $2p_{3/2}$  hole is weaker than in  $TiO_2$ .

The corresponding comparison for  $MnO$  (left panel) and  $MnF_2$  (right panel) is made in Fig. 3. The TEY spectrum of  $MnF_2$  is the same that is shown in Fig. 1. This is the best example of a  $Mn^{2+}$  compounds. The TEY spectrum of  $TiO_2$  shows broader features. It has been demonstrated [11,12] that this spectrum is the superposition of  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{3+}$  absorption spectra, and that the later is due to oxidation of the powder surface. The x-ray emission spectra are less sensitive to the surface, and are thus more indicative of the sample bulk. The emission spectra are given in the lower two panels. We also show the results of multi-peak fits to each spectrum. The spectra excited at (a) in both compounds are given at the bottom of Fig. 3. They have similar structure. They both have a strong elastic peak at 640 eV. Then there are two inelastic peaks 3.1 and 5.0 eV below that result from decay into excited states of the  $3d^5$  ground configuration. The ground state of this configuration is the one with maximum spin  $S = 5/2$ , therefore these excited states must have at least one spin of the  $3d$  subshell flipped. A free ion calculation confirms

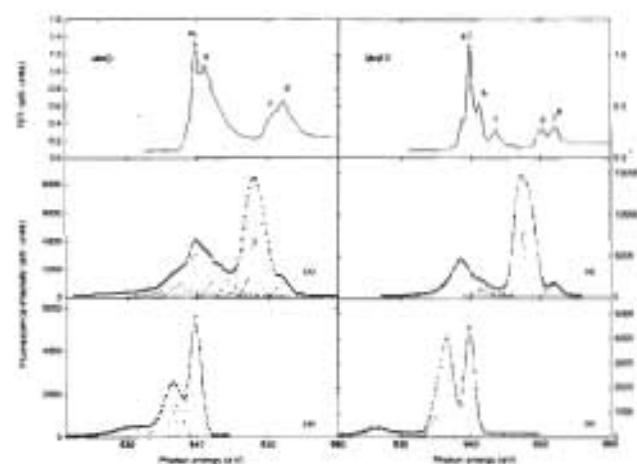


FIGURE 3. Total electron yield (TEY) and resonant emission spectra of  $MnO$  (left) and  $MnF_2$  (right). Top panel: TEY spectra. The labels indicate the resonances discussed in the text. Bottom panel: emission spectra obtained when the excitation energy is (a) in both TEY spectra. Middle panel: emission spectra obtained for excitation energies (d) in  $MnO$  and (de) in  $MnF_2$ . The solid lines in the emission spectra are the result of multi-peak fits to the experimental data.

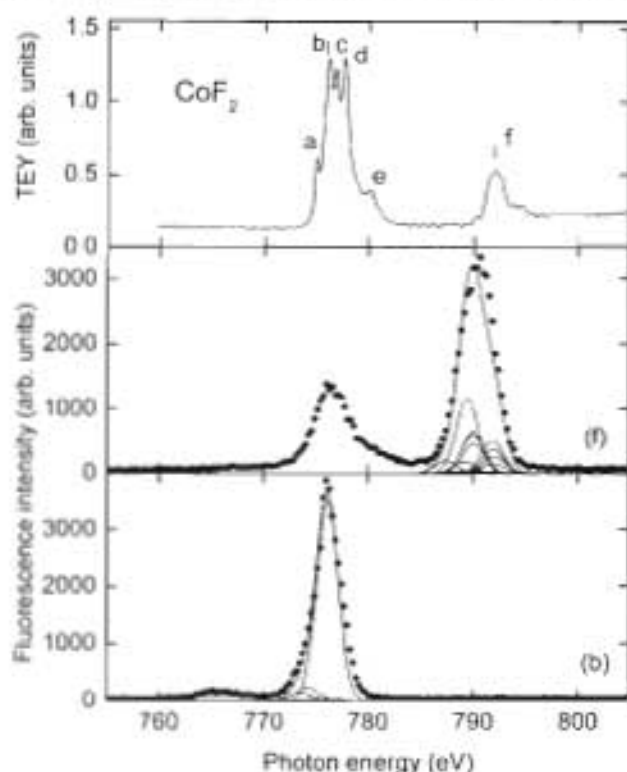


FIGURE 4. Total electron yield (TEY) and resonant emission spectra of  $CoF_2$ . Top panel: TEY spectrum. The labels indicate the resonances discussed in the text. Bottom panel: emission spectra obtained when the excitation energy is (b). Middle panel: emission spectra obtained for an excitation energy (f). The solid lines in the emission spectra are the predicted emission lines under the free ion calculation.

this [4,8]. The highest energy peak corresponds to production of quartet terms and the next highest to doublets [4]. Finally, for both compounds there is a broad, weak peak at an even lower emission energy. This emission is due to production of an excited charge transfer state. The main differences between  $TiO$  and  $TiF_2$  are the relative intensities of the first three peaks, and the position and width of the charge transfer peak. In  $MnO$  the two inelastic peaks are less intense, and the charge transfer peak is broader and closer to the inelastic group. The emission spectra obtained at the second  $2p_{1/2}$  absorption peak ((d) in  $MnO$  and (e) in  $MnF_2$ ) are shown in the middle panel of Fig. 3. The high energy structure is almost the same for both, with a weak elastic and two almost equal inelastic peaks. Then there is the normal emission peak that results from decay into a  $2p_{3/2}$  hole at the about 639 eV. Between these two groups there are more peaks that correspond to decay into higher states of the ground configuration [4]. In  $MnO$  the normal emission peak is more intense and has a charge transfer peak as a low energy shoulder.

Finally, in Fig. 4 we present absorption and emission spectra at the  $L$  edge of  $CoF$ . As for  $MnF_2$ , the TEY spectrum on top of the figure is the one that is compared with the theoretical  $Co^{2+}$  spectrum in Fig. 1. This is again the best test case of a  $Co^{2+}$  compound. Two emission spectra

are shown in the lower panels, where we make a comparison with the results of the free-ion calculation. The bottom panel shows the spectrum obtained when the excitation energy is at (b). According to the free-ion calculation this is the result of excitation into a single state with  $J = 9/2$  that in  $jj$ -coupling is the result of the coupling of the  $2p_{3/2}$  core hole with a superposition of the  $^3F_4$  and  $^3F_3$  of the  $3d^8$  subshell. Emission has a very sharp elastic peak at 778 eV that shows some asymmetry to the low energy side. This shape is in excellent agreement with the free-ion calculation that predicts strong elastic emission and weak inelastic decay into the  $^2G_{9/2}$  and  $^2H_{11/2}$  states of the ground configuration. Then the spectrum has a broad, weak peak centered at about 765 eV that is not predicted by the free-ion model. Following the discussion of emission in the titanium and manganese compounds, we think that this emission peak is due to charge transfer. Emission at resonance (f) is shown in the middle panel. The free-ion calculation puts two closely spaced resonances of about the same intensity at this energy. They correspond to production of states with  $J = 7/2$  and  $J = 9/2$ . The experimental emission spectrum is dominated by a broad peak centered at 790.3 eV. This is 1.6 eV below the excitation energy. The free-ion calculation predicts emission into several weak peaks that, when added result in a broad emission peak centered at 789.9 eV. Even though this value is slightly lower than the experimental one, there is good agreement between experiment and theory for the emission shape

and width. The experimental emission spectrum also has a weaker normal emission peak at about 776 eV that cannot be predicted by the free-ion calculation. In a separate paper [13] we will present a detailed analysis of these and other emission spectra in the fluorides  $CoF_2$  and  $NiF_2$ .

The results presented in this work indicate that x-ray absorption and emission spectroscopies provide very useful information about the electronic structure of transition metal compounds. One can clearly establish differences in the spectra due to different chemical environments. Resonant emission spectra also give quantitative information about excited states of the transition metal ground state  $3d^n$  configuration. These excited states may be either states resulting from charge transfer or due to spin flip of one or more of the  $3d$  electrons. These features are sharper in the fluorides compared to the oxides. The free-ion calculation is also a very good starting point to interpret the experimental results of these soft x-ray spectroscopies.

### Acknowledgements

We acknowledge support from DOE-EPSCOR cluster research Grant No. DOE-LEQSF (1993-1995)-03. The Advanced Light Source is funded by the Office of Basic Energy Science, U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC03-76SF00098. JJM was supported in part by CONACyT, México, under project No. U41007-F.

1. A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
2. J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stöhr, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. J. Terminello, D. K. Shuh, and R. C. C. Perera, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1394 (1995).
3. J. Jiménez-Mier, U. Diebold, D. L. Ederer, T. A. Callcott, M. Grush, R. C. Perera, *Phys. Rev. B* **65**, 184105 (2002).
4. J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer and T. Schuler, *Phys. Rev. A* **72**, # 052502 (2005).
5. R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
6. F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
7. J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer and T. Schuler, *Phys. Rev. A* **68**, # 042715 (2003).
8. S. M. Butorin, J.-H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **54**, 4405 (1996).
9. G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **41**, 12366 (1990); G. van der Laan, C.S. Mythen, and H.A. Padmore, *Europhys. Lett.* **11**, 67 (1990).
10. J. Jiménez-Mier, J. van Ek, D.L. Ederer, T.A. Callcott, J. J. Jia, J. Carlisle, L. Terminello, A. Asfaw, and R.C.C. Perera, *Phys. Rev. B* **59**, 2649 (1999).
11. B. Gilbert, B. H. Frazer, A. Belz, P. G. Conrad, K. H. Neilson, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, and G. De Stasio, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2839 (2003).
12. J. Jiménez-Mier, D. L. Ederer and T. Schuler, *Phys. Rev. B* **70**, # 035216 (2004).
13. J. Jiménez-Mier, G. Herrera-Pérez and D. L. Ederer, unpublished results.

# Ligand field and interference effects in L-edge x-ray Raman scattering of $\text{MnF}_2$ and $\text{CoF}_2$

J. Jiménez-Mier<sup>\*,a</sup>, G.M. Herrera-Pérez<sup>a</sup>, P. Olalde-Velasco<sup>a</sup>, D.L. Ederer<sup>b</sup>, and T. Schuler<sup>b</sup>.

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

<sup>b</sup>*Department of Physics, Tulane University, New Orleans, LA 70118, U.S.A.*

Recibido el 14 de mayo de 2007; aceptado el 26 de octubre de 2007

We present experimental results for x-ray absorption and resonant emission at the L-edge of the transition metal in  $\text{MnF}_2$  and  $\text{CoF}_2$ . The emission data are corrected for self-absorption. The data are compared with calculations in both the free-ion approximation and with the effect of the ligand field of  $D_{4h}$  symmetry included. The results of the calculations take into account interference terms in the Kramers-Heisenberg expression. We obtain very good agreement between experiment and theory for both x-ray absorption and resonant emission in the two compounds. The inclusion of the ligand field is important to achieve such agreement. However, the results of the calculation that does not take into account the interference terms are in better agreement with experiment, indicating that the model used probably overestimates the importance of interference effects.

**Keywords:** x-ray Absorption; x-ray emission; electronic structure; transition metal compounds.

Presentamos resultados experimentales para absorción y emisión resonante de rayos x en la orilla L del metal de transición en  $\text{MnF}_2$  y  $\text{CoF}_2$ . Los datos de emisión se presentan corregidos por autoabsorción. Los datos se comparan con cálculos en la aproximación de ión libre y con el efecto de un campo ligante de simetría  $D_{4h}$  incluido. Los resultados del cálculo toman en cuenta los términos de interferencia en la expresión de Kramers-Heisenberg. Se encuentra muy buen acuerdo entre el experimento y la teoría en los dos compuestos. La inclusión del campo ligante es muy importante para alcanzar dicho acuerdo. Sin embargo, los resultados del cálculo que no incluyen los términos de interferencia están en mejor acuerdo con el experimento, indicando que el modelo empleado probablemente sobre-estima la importancia de los términos de interferencia.

**Descriptores:** absorción de rayos x; emisión de rayos x; estructura electrónica; compuestos de metales de transición.

PACS: 78.70.Ck; 78.70.En

## 1. Introduction

X-Ray spectroscopies have become major tools to study the electronic structure of complex compounds [1,2]. There are many examples now of their use in the determination of the electronic structure of 3d transition metal compounds. X-Ray absorption spectroscopy in the vicinity of the  $L_{2,3}$  edge of the transition metal gives information about the unoccupied states of 3d symmetry that can be reached by electromagnetic excitation of a  $2p$  core electron. Normal x-ray emission spectroscopy, which occurs whenever a  $2p$  hole is created, gives information about the occupied  $3d$  states, but usually of the system with one less electron. Therefore this normal  $L$  emission gives information about the electronic states of the ion subject to a strong Coulomb interaction. However, if the production of a  $2p$  hole is accompanied by the production of a  $3d$  bound state in the transition metal ion and decay is monitored by x-ray emission one gets information about excited states of the system in the same state of ionization as the ground state. One can then obtain information about d-excited states of the valence shell that originate in the interplay between the  $3d^n$  atomic multiplet and the electrostatic field due to the ligands. Charge transfer effects are also present in both absorption and resonant emission spectra at the  $L_{2,3}$  edge of a transition metal compound. A resonant emission spectrum

of a transition metal compound may have an elastic emission peak that results from decay into the  $2p$  hole by photon emission of the same energy as the exciting photon. The  $d$  to  $d$  excited states correspond to emission of x-ray photons whose energy is a few eV less than the energy of the incoming photon. This results in one or several inelastic emission peaks. The energy lost by the photons is then equal to the energy required to produce the d-excited state of the ion. For slightly larger values of the energy loss one then finds charge transfer emission peaks that correspond to decay into states of the form  $3d^{n+1}\underline{L}$ , where  $\underline{L}$  denotes a hole in the ligand and the electron now appears as an extra electron in the  $3d$  transition metal subshell.

The interpretation of the x-ray absorption and emission spectra of transition metal compounds is aided by calculations that have been very successful in reproducing the experimental results [1-4]. The calculations must take into account the major interactions in the system. The first one is the structure of the  $3d^n$  atomic multiplet that results from the intra-atomic electron-electron Coulomb repulsion. The agreement with experiment is further improved once ligand field effects are included. Charge transfer effects may also be added to the calculation [3,4].

The  $3d$  transition metal fluorides are interesting systems in this regard [5-9]. They are certainly the most ionic com-

pounds that one can find, and therefore they should clearly show the effect of both the atomic multiplet and the ligand field. Absorption and resonant emission spectra of transition metal fluorides usually present sharp features compared to the corresponding oxides. Thus they are good candidates for references of absorption and emission spectra of ionic  $3d^n$  compounds.

Recently we have published data for x-ray absorption and resonant emission at the  $L_{2,3}$  edge in MnF<sub>2</sub> [7], FeF<sub>2</sub> [10] and CoF<sub>2</sub> [9]. The results indicate that the x-ray absorption spectrum are very good references for  $M^{2+}$  ionic compounds, where  $M$  is the transition metal. The corresponding emission spectra can be used to obtain information about the atomic multiplet structure of these compounds, and also about ligand field effects.

In this article we present the x-ray absorption and emission results of calculations that include atomic multiplet and ligand field effects for Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions in  $D_{4h}$  symmetry. We also treat the effect due to emission from a polycrystalline sample in which the crystals are randomly oriented. The calculations follow the two-photon expression due to Kramers-Heisenberg, and thus contain effects due to interference within the core-excited intermediate state. We also obtain an expression for emission in which interference effects are neglected. The results of these calculations are compared with the experimental data.

## 2. Experiment

The experiment took place at beamline 8.0 at the Advanced Light Source of Lawrence Berkeley Laboratory. Monochromatized photons from a 5.0 cm undulator (U5.0) are focused onto the sample, and the resulting emission spectra are recorded with a high efficiency x-ray spectrometer. This soft x-ray fluorescence spectrometer is a grazing incidence instrument with a fixed entrance slit and a position sensitive area detector. A total electron yield (TEY) spectrum is obtained by recording the total electric current through the sample as the energy of the exciting photons is scanned. Photon emission spectra are then recorded at selected values of the incoming photon energy by positioning the spectrometer detector along the Rowland circle to intercept the wavelength region of interest. Details of the beam line and the spectrometer have been published in reference 11, where there is a diagram of the experimental setup. The incoming radiation flux was monitored by the total photocurrent produced in a gold mesh placed in front of the beam just before the sample chamber. The monochromator energy was calibrated with the absorption spectrum of metallic manganese iron, cobalt, nickel and copper samples that cover the entire region between 630 and 940 eV. We estimate that this calibration is accurate within 0.3 eV. The emission energy was then determined by the elastic emission peaks present in several of the spectra. The spectrometer detects photons emitted along the polarization direction of the incoming beam, in the so-called unpolarized geometry [12]. The MnF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub> samples were commercial powders of purity greater than 99 %.

The resonant emission occurs in a photon energy region that is strongly affected by self-absorption [13]. We corrected for this effect following the procedure that is described in detail in previous work [7]. Briefly, the emission intensity at the photon energy  $h\nu_2$  should be corrected with the expression [7,13]

$$I(h\nu_2) = I_m(h\nu_2) \left[ 1 + \frac{\mu_o}{\mu_i} \cot \theta \right] \quad (1)$$

where  $I_m$  is the measured intensity at the photon energy  $h\nu_2$ ,  $\mu_i$  is the absorption cross section at the excitation photon energy  $h\nu_1$ ,  $\mu_o$  is the absorption cross section at the emission photon energy  $h\nu_2$ , and  $\theta$  is the angle of incidence of the x-rays with respect to the normal. In our case the sample makes an angle of 45°. The absorption cross section  $\mu$  is obtained from our TEY spectra corrected so that the step in the signal from just before the  $L_{2,3}$  edge to the continuum absorption above  $L_2$  is equal to the mass absorption coefficient for the compound. Values for the mass absorption coefficients for MnF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub> were calculated in-line at the Center for X-Ray Optics web page of the Advanced Light Source [14].

Figure 1 gives examples of the effect of the self absorption for resonant emission in both MnF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub>. To the left we show the data for MnF<sub>2</sub> and to the right are the corresponding data for CoF<sub>2</sub>. The top panel is the TEY spectrum. The shaded gray in the bottom panel is the uncorrected emission spectrum, and the continuous line gives the result of the self-absorption correction. The value of the excitation energy  $h\nu_1$  is indicated by the vertical line in the TEY spectra. The spectrum in MnF<sub>2</sub> illustrates that self-absorption has a rather significant effect whenever there is a weak resonance above the  $L_3$  edge. According to eq. 1, for our detection geometry self-absorption cuts in half elastic emission, but the effect is stronger for emission at the top of the absorption cross section. This is not as important for CoF<sub>2</sub>, even though it shifts the peaks toward higher emission energies, and it also modifies the relative emission intensities. All emission spectra shown in this paper are corrected for self-absorption.

## 3. Atomic Multiplet Ligand Field Calculation

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

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

where  $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$  and  $|f\rangle$  are the initial-, intermediate-, and final-state wavefunctions with energies  $E_g$ ,  $E_i$ , and  $E_f$  respectively. The transition operator  $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$  assumes that all are electric dipole transitions [15],  $\Gamma_i$  is the  $2p$  core hole width and the delta function assures overall conservation of energy. A coherent sum over intermediate (core excited) states and incoherent sums over initial and final states are performed.



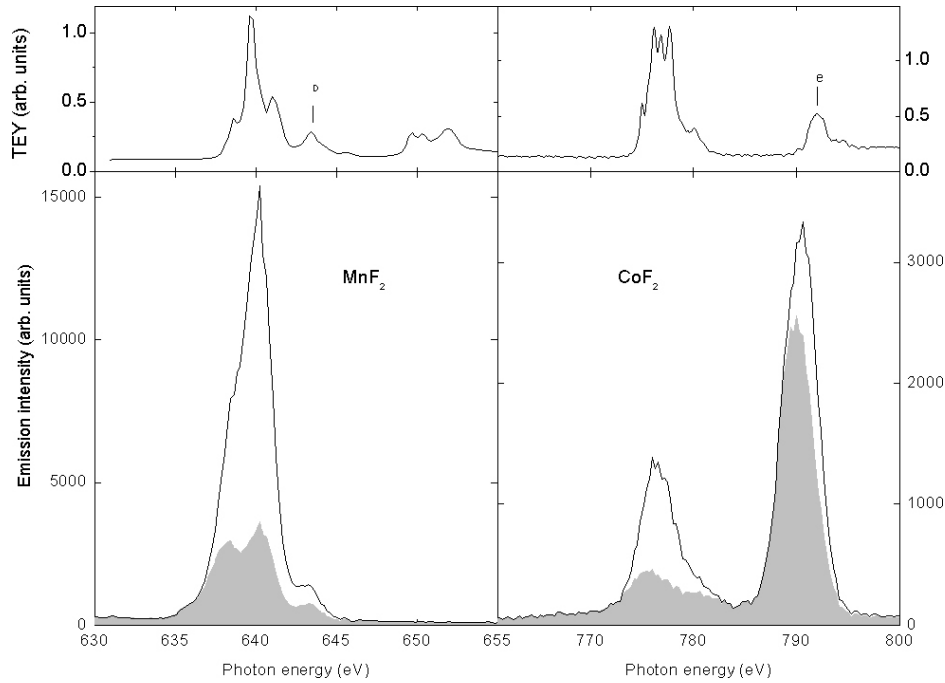


FIGURE 1. Self absorption correction for  $\text{MnF}_2$  and  $\text{CoF}_2$ . Top: TEY spectra with the value of the excitation energy  $h\nu_1$  indicated by a vertical line. Bottom: Raw emission spectra in dark gray and corrected emission spectra in solid lines.

In our experiment we have to calculate the convolution of eq. (2) with the monochromator window function  $W(h\nu_1 - h\nu'_1; \gamma)$  whose width is  $\gamma$ . The result of this convolution is

$$\sigma(\nu_1, \nu_2) \propto \sum_{f,g} \left| \sum_i \frac{\langle f | \varepsilon_2 \cdot r | i \rangle \langle i | \varepsilon_1 \cdot r | g \rangle}{h\nu_2 - (E_i - E_f) - i\Gamma_i/2} \right|^2 \times W[h(\nu_2 - \nu_1) - (E_g - E_f); \gamma] \quad (3)$$

Both our samples are polycrystalline, and their crystal structure is tetragonal. We incorporate these geometrical effects into this expression. With the polarization vector of the incoming radiation defining the z-axis of our experiment and a fixed detection angle, we consider a single crystal oriented in an arbitrary direction. Both absorption and emission transition matrix elements depend on the relative orientation of the crystal with respect to the polarization vectors  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$ . One has perpendicular or parallel transition matrix elements according to whether  $\varepsilon$  is parallel or perpendicular to the crystal unequal axis (the c-axis). One then sums over all possible orientations of the crystal. The final expression for the scattering cross section depends on the emission detection direction. It takes a particularly simple form if the detection direction makes the magic angle  $\theta_m = 54.7^\circ$  with respect to the polarization direction of our incoming beam. Even though this does not correspond to our detection geometry, preliminary results show that for our two compounds any effects due to the angular dependence are not greater than a few percent. We therefore feel confident to use the following expression

for the scattering cross section:

$$\sigma(\nu_1, \nu_2) \propto \sum_{f,g} \left\{ |S_{12}^{\alpha\alpha}|^2 + 2 \left[ |S_{12}^{\alpha\beta}|^2 + |S_{12}^{\beta\alpha}|^2 + 2 |S_{12}^{\beta\beta}|^2 \right] \right\} \times W[h(\nu_2 - \nu_1) - (E_g - E_f); \gamma] \quad (4)$$

where the coherent sums are given by:

$$S_{12}^{\kappa\lambda} = \sum_i \frac{M_{fi}^{\kappa} M_{ig}^{\lambda}}{h\nu_2 - (E_i - E_f) - i\Gamma_i/2}$$

the  $M$ 's are transition matrix elements,  $\kappa$  and  $\lambda$  denote polarization states of the transitions, with  $\alpha$  indicating that the polarization vector is parallel to the crystal c-axis and  $\beta$  representing a transition matrix element with polarization vector perpendicular to the crystal c-axis.

If one completely neglects interference effects and performs the square of the transition matrix elements first and then the sum over intermediate states one gets the following expression for the scattering cross section:

$$\sigma(\nu_1, \nu_2) \propto \sum_{f,g,i} \left\{ \frac{\left( |M_{ig}^{\alpha}|^2 + 2 |M_{ig}^{\beta}|^2 \right) \left( |M_{fi}^{\alpha}|^2 + 2 |M_{fi}^{\beta}|^2 \right)}{[h\nu_2 - (E_i - E_f)]^2 + \Gamma_i^2/4} \right\} \times W[h(\nu_2 - \nu_1) - (E_g - E_f); \gamma] \quad (5)$$

We obtained the wavefunctions and transition matrix elements from a free ion Hartree-Fock calculation [16]. Three parameters  $10D_q$ ,  $D_s$  and  $D_t$ , are used for the ligand field



calculation in this HF basis [3,4]. The output of this calculation [3,4] is a file with the energy values of the states in the  $3d^n$  ground state configuration and in the  $2p^5 3d^{n+1}$  core excited configuration. The file also contains [3,4] the matrix elements needed to evaluate eq. 4 and 5. We wrote a computer program that directly compares the calculated absorption intensity with the measured TEY spectrum, and then for each value of the excitation energy it calculates the corresponding emission considering both interference effects (eq. 4) and completely neglecting them (eq. 5). One also has to include values for the core-hole width [17] and the monochromator and spectrometer widths and window functions. For both monochromator and spectrometer windows we used Gaussians. The values of the parameters used in the calculations are given in Table I.

#### 4. Results and discussion

In Fig. 2 we make a comparison between theory and experiment for MnF<sub>2</sub>. At the bottom on the left we show the experimental TEY spectrum. The result of the ligand field calculation is in the middle panel, and on top we present the result of an absorption calculation for the free ion, with all ligand field parameters equal to zero. To the right we show emission spectra obtained for excitation energies indicated by D and G in the TEY spectrum and a comparison with the calculated emission spectra for the free ion and the ligand field, both

with and without interference.

The free ion calculated absorption already has most of the features observed in the TEY spectrum. However, the experimental splitting is only obtained when one performs the ligand field calculation. For MnF<sub>2</sub> it is enough to use an octahedral field. However, in this work the same data is used for both absorption and emission calculations so we decided to perform them in a  $D_{4h}$  tetragonal field that distinguishes parallel and perpendicular transitions.

TABLE I. Ground configuration and parameters used in the calculations. The first three are the  $D_{4h}$  ligand field parameters that give the best agreement between the calculated and the measured absorption. The core hole width is from Ref. 17. The monochromator and spectrometer widths are used in final convolutions to compare with experimental data.

	MnF <sub>2</sub>	CoF <sub>2</sub>
Ground configuration	$3d^5$	$3d^7$
Ground term	$^6S$	$^4F$
Parameter (eV)		
$10D_q$	0.92	0.69
$D_s$	.030	-.074
$D_t$	.015	-.007
Core hole width $\Gamma$	0.14	0.15
Monochromator width (FWHM) $\gamma$	0.22	0.22
Spectrometer width (FWHM)	1.58	1.75

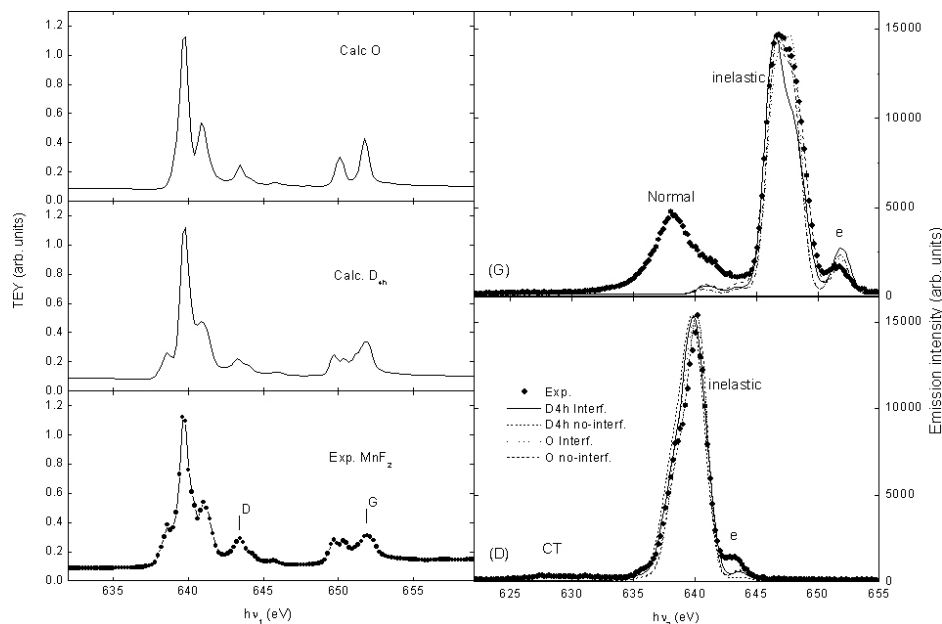


FIGURE 2. Comparison between experiment and theory for MnF<sub>2</sub>. Left: absorption spectra. In the bottom there is the experimental TEY spectrum, in the middle there is the calculated absorption with the  $D_{4h}$  parameters given in Table I, and on top we show the result of the free ion calculation. D and G are the excitation energies used for the emission spectra. Right: emission spectra obtained at D and G. The dots are the experimental results after self-absorption correction. The lines are the results of the calculations. Continuous line: ligand field with interference; dashed line: ligand field without interference; dotted line: free ion with interference; dotted-dashed line: free ion without interference.

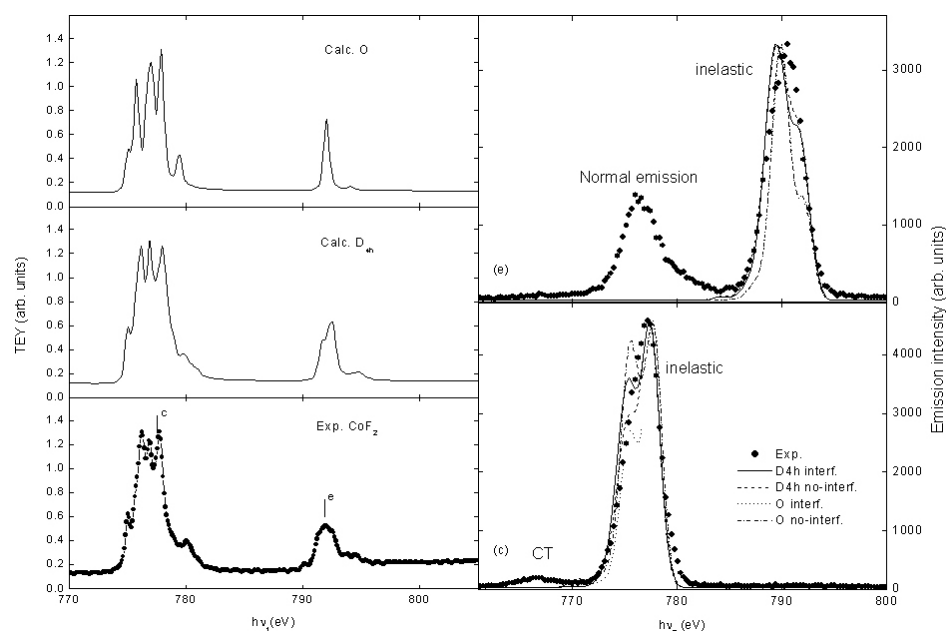


FIGURE 3. Comparison between experiment and theory for  $\text{CoF}_2$ . Left: absorption spectra. In the bottom there is the experimental TEY spectrum, in the middle there is the calculated absorption with the  $D_{4h}$  parameters given in Table I, and on top we show the result of the free ion calculation. c and e are the excitation energies used for the emission spectra. Right: emission spectra obtained at c and e. The dots are the experimental results after self-absorption correction. The lines are the results of the calculations. Continuous line: ligand field with interference; dashed line: ligand field without interference; dotted line: free ion with interference; dotted-dashed line: free ion without interference.

The emission spectrum excited at D is the same we used to illustrate the effect of self-absorption in Fig. 1. It results from excitation at a small resonance group between the main  $L_3$  absorption peak at  $640 \text{ eV}$  and the  $L_2$  structure that begins at  $649 \text{ eV}$ . There are three emission peaks that correspond to the elastic (e), the inelastic, and a broad, weak charge transfer emission peak indicated by CT in the figure. The only configurations used in the calculation are  $3d^n$  and  $2p^5 3d^{n+1}$ , and therefore the charge transfer peak cannot be reproduced in the calculation. At this excitation energy all theoretical results are in good agreement with the experiment. All predict a small elastic peak and a dominant inelastic peak.

The emission spectrum G results after the resonant production of a  $2p_{1/2}$  hole. Here one finds the elastic peak and several inelastic that result from transitions into excited states of the  $3d^5$  ground configuration. At about  $637 \text{ eV}$  there is a broad peak that results from decay into the  $2p_{3/2}$  hole produced non-resonantly. This occurs only for  $\text{Mn}^{3+}$  ions produced by ionization from the  $2p$  subshell. The calculation does not include this ionic state and therefore cannot reproduce this normal emission peak. Once again, all calculations predict the same overall structure. However, the ligand field calculation without interference is the one that results in the best agreement with theory. The free ion calculations give inelastic peaks that are narrower, and a more intense elastic peak. The ligand field calculation with interference gives a high energy shoulder in the main inelastic peak that is too small.

A similar comparison for  $\text{CoF}_2$  is made in Fig. 3. Once again, the absorption spectra are on the left, and two emission

spectra are given on the right. The free-ion absorption calculation (top) gives the overall structure, but the best agreement between experiment and theory is for the ligand field calculation. The  $\text{CoF}_2$  TEY spectrum presented here shows sharper features compared to the  $\text{CoO}$  spectrum in ref. [18]. The emission spectra produced by excitation at both  $L_3$  and  $L_2$  edges show what could be considered one broad peak. Comparison with the calculation, however, indicates that for both excitation energies there is a shoulder. In spectrum c the shoulder is on the low energy side and corresponds to inelastic emission. In spectrum e the shoulder is to the high energy side, closer to the elastic emission peak. The free ion calculations predict sharper peaks. The ligand field calculation gives emission peaks of the right width, though the shoulders are not as sharply defined in the experimental data. In both emission spectra the best agreement is found for the ligand field calculation without interference. This is in agreement with the results found for  $\text{MnF}_2$ .

## 5. Conclusions

We presented the results of a calculation for x-ray absorption and emission that includes intra-atomic effects due to the atomic multiplet, ligand field effects and also interference in the coherent, two-photon scattering process. Each of these effects can be found in either the absorption or the emission spectra. In particular, effects due to interference in the Kramers-Heisenberg expression result in significant changes in the calculated emission spectra. The results for  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  are compared with experimental absorption and emis-

sion spectra of MnF<sub>2</sub> and CoF<sub>2</sub>, respectively. Good agreement is found between experiment and theory. In general the best agreement for emission is found for the spectra calculated including ligand field effects but completely neglecting any interference terms.

## 6. Acknowledgements

We wish to thank Jonathan Denlinger for his expert help at the soft x-ray end station at the ALS. We acknowledge support from DOE-EPSCOR cluster research Grant No. DOE-LEQSF (1993-1995)-03 and from CONACYT México under grant No. U41007-F. The Advanced Light Source is funded by the Office of Basic Energy Science, U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC03-76SF00098.

---

\* Corresponding author, e-mail: jimenez@nucleares.unam.mx.

1. A. Kotani, *Eur. Phys. J. B* **47** (2005) 3.
2. A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 203.
3. F.M.F. de Groot, *Chemical Reviews* **101** (2001) 1779.
4. F.M.F. de Groot, *Coordination Chemistry Reviews* **249** (2005) 31.
5. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer, and T. Schuler, *Phys. Rev. A* **68** (2003) 042715.
6. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer, and T. Schuler, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 035216.
7. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer, and T. Schuler, *Phys. Rev. A* **72** (2005) 052502.
8. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer, and T. Schuler, *Radiat. Phys. and Chem.* **75** (2006) 1666.
9. J. Jiménez-Mier *et al.*, *Rev. Mex. Fís. S* **53** (2007) 38.
10. J. Jiménez-Mier *et al.*, *Radiation Effects and Defects in Solids* **162** (2007) 613.
11. J. Jia *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1394.
12. Y. Harada and S. Shin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136** (2004) 143.
13. D.R. Muller *et al.*, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 15034; <http://www-cxro.lbl.gov/>
14. J. Jiménez-Mier, D.L. Ederer, and T. Schuler, *J. Phys. B* **36** (2003) L173.
15. R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
16. M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 307.
17. M. Magnuson, S.M. Butorin, J.-H. Guo and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 205106.

# Synthesis and structural characterization of $\text{YVO}_3$ prepared by sol–gel acrylamide polymerization and solid state reaction methods

G. Herrera · E. Chavira · J. Jimenez-Mier · L. Baños · J. Guzmán · C. Flores

Received: 2 March 2007 / Accepted: 1 February 2008 / Published online: 4 March 2008  
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

**Abstract** The formation of the  $\text{YVO}_3$  compound obtained by sol–gel acrylamide polymerization is reported. This synthesis method is contrasted with solid state reaction. Differential thermal analysis (DTA) results show the formation of  $\text{YVO}_3$  at 805 °C compared with 1312 °C for solid state reaction. Thermogravimetric analysis (TG) results show that between 400 and 600 °C the denaturalization of the organic part, ethylenediamine, and the decomposition of nitrates occur. The evolution of  $\text{YVO}_4$  into  $\text{YVO}_3$  was also studied by X-ray powder diffraction (XRD). The refinement results obtained for both  $\text{YVO}_3$  samples show an orthorhombic phase with Pbnm (62) space group and lattice parameters:  $a = 5.283 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.605 \text{ \AA}$  and  $c = 7.580 \text{ \AA}$ . Grain size and morphology evolution for different heat treatments were studied with scanning electron microscopy (SEM). The use of sol–gel acrylamide synthesis allows us to start with a homogeneous grain distribution with a mean size of  $5.03 \pm 0.65 \text{ nm}$  growing up to  $4.11 \pm 0.87 \text{ \mu m}$  in  $\text{YVO}_4$ . After reduction to  $\text{YVO}_3$  the final grain size was  $2.87 \pm 0.10 \text{ \mu m}$  also with

grain size homogeneity. This is in contrast with samples prepared by solid state reaction for which the grain size starts ( $\text{YVO}_4$ ) between 1 and  $7.0 \text{ \mu m}$  and ends ( $\text{YVO}_3$ ) with a size distribution centered at  $90.32 \pm 74.46 \text{ \mu m}$ . Transmission electron microscopy (TEM) results corroborate XRD results. Energy dispersive X-ray (EDX) results are in agreement with theoretical values.

**Keywords** Ceramics · Crystal growth · Electron microscopy (TEM, SEM) · Nanomaterials

## 1 Introduction

Electronic properties of transition metal oxide compounds with strong electron–electron correlations have attracted attention since the advent of high-Tc superconductors. Recently, the perovskite  $\text{YVO}_3$  has been studied intensively as an example of a Mott transition system. It is of the great importance to clarify the physical properties of the Mott–Hubbard insulator  $\text{YVO}_3$  compound for which the spin, charge and orbital ordering are still unexplained, with a lack of consensus on their microscopic origin [1–9].

The  $\text{YVO}_3$  compound presents the perovskite structure of  $\text{GdFeO}_3$  with an orthorhombic phase, Pbnm space group and well determined unit cell parameters [10–14]. Due to the distorted perovskite structure this compound exhibits interesting physical properties and wide range of possibilities for practical applications in electronic devices.

The research into electronic properties of this compound requires very pure materials in order to optimize its particular properties. The most commonly used method is solid state reaction. However, this method has clear disadvantages. For example, uncontrolled crystalline growth occurs, ending in grain-size non-uniformity. For  $\text{YVO}_3$

G. Herrera (✉)

Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, 04510 Mexico D.F., Mexico  
e-mail: guillermo.herrera@nucleares.unam.mx

E. Chavira · L. Baños · J. Guzmán · C. Flores  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, 04510 Mexico D.F., Mexico

J. Jimenez-Mier  
Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, 04510 Mexico D.F., Mexico

*Present Address:*

J. Guzmán  
CICATA-LEGARIA-IPN, Calz. Legaria # 694, Col. Irrigación, c.p.11500 Mexico D.F., Mexico

compound the literature reports a synthesis temperature  $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [15]. On the other hand, wet chemistry and particularly sol–gel processing is one of the most promising way to get an excellent homogenization at an atomic scale of the elements and a high reactivity of the precursor. The procedure for obtaining the acrylamide gels was developed by Sin and Odier [16–18]. In 1989 the first paper related to this novel route by Douy and Odier appeared [19]. Later Douy extended this work to scale up the process for industrial practice [20], and also began the study of the use of acrylamide network using chelated cation solutions to prepare oxide precursors [21]. Recently this method was used to control the homogeneity and therefore improve thermoelectric properties of samples [22].

In this regard  $\text{YVO}_4$  compound has already been successfully prepared by this method [23]. The main purpose of this work is to obtain  $\text{YVO}_3$  using  $\text{YVO}_4$  compounds prepared by sol–gel acrylamide polymerization in order to obtain particles in the range of nanoscale. We also compare the resulting grain morphology with samples prepared by solid state reaction. In the work reported here, we found that the homogeneity of the grain size in the  $\text{YVO}_4$  precursor prepared by acrylamide is maintained at the end of synthesis.

## 2 Experimental procedure

### 2.1 Synthesis of sol–gel acrylamide

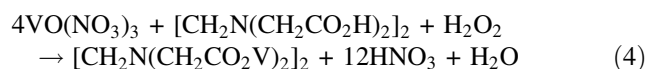
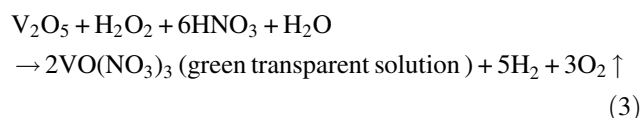
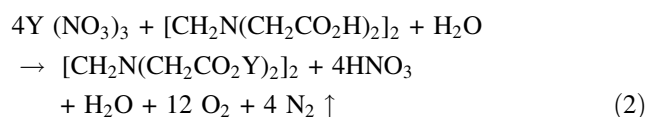
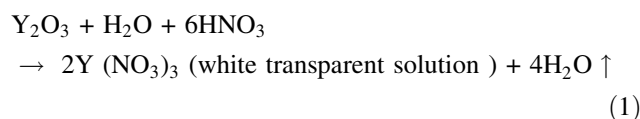
#### 2.1.1 Sol formation

High purity  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ALDRICH, 99.99%) and  $\text{V}_2\text{O}_5$  (CE-RAC, 99.9%) were used in the synthesis of the yttrium vanadate by sol–gel acrylamide polymerization. A 50 wt % stoichiometric proportion of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  was dissolved completely in 150 mL of distilled water with 7–10 mL of  $\text{HNO}_3$  (J.T. Baker 69–70%) to obtain a transparent solution of  $2\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  and 50 wt % of  $\text{V}_2\text{O}_5$  was dissolved in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (this agent was used to increase the reaction speed) with 3–5 mL of  $\text{HNO}_3$  at last to obtain 2 g of the sample. The resulting solution was mixed under continuous magnetic stirring at  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in an Ika CERAMAG Midi, in order to increase the velocity and the homogeneity of the solution.

#### 2.1.2 Gel formation

Each transparent solution was mixed with the amount related in weight percentage of each cation of the chelating agent, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA,  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$  Fluka 99%) using the molar ratio 1:1. A lower concentration of EDTA would allow Y and V to

react with acrylamide monomers, forming complexes and thus impeding the gel formation. A higher concentration of EDTA would only cause the precipitation of EDTA in the solution before one gets the gel. The mixture was kept at  $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  with constant stirring. We used this chelating agent to encapsulate the rare earth element Y (+3) and the transition element V (+5) metals ions. This step is designed to prevent the ions from forming complexes until the in situ reactions start. The ions then keep their stability during the decomposition of EDTA. The reactions for each cation in this step are:



After this step the pH value was 0.83. The solution was then mixed, with 10–20 mL of  $\text{NH}_4\text{OH}$  (J.T. Baker 28–30%) in order to adjust the pH to 3.8 because the fast acrylamide polymerization proceeds generally in aqueous medium whose pH is close to neutral [16]. This process was performed at room temperature.

To this solution (300 mL) we added a 10 wt % considering the final solution volume of acrylamide ( $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCONH}_2$  (Fluka 99.9%)) monomers to start the polymerization [16] and to accelerate the gel formation. We also added 1 wt % of the cross-linker N,N'-methylenebisacrylamide ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (Fluka 99.5%)). Also 1 wt % of  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutyramidine dihydrochloride (AIBN,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$  (Fluka 98%)) is added to regulate the weight of acrylamide and to increase the velocity of interconnections. The thermopolymerization process was carried out under continuous magnetic stirring at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  until an opaque green viscous gel is produced. The gel is obtained by heating to  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 8 min.

#### 2.1.3 Xerogel formation

The gel obtained was dried at  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 12 h to eliminate water in a Felisa oven ( $\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The temperature was then raised to  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resulting in a porous foam material called xerogel. This xerogel was grinded in an agate RM 100 mortar grinder (Retsch), and the powder was heated first at



250 °C. Next we increased the temperature in 100 °C steps up to 800 °C. In this stage an important organic phase and amorphous materials are removed and nanocrystals are grown. To go from one step to the next the temperature was increased at a rate of 5 °C/min.

At the end of the synthesis we obtained 94.5% (1.89 g) of the sample. The mixture was then compacted into pellets (diameter 13 mm thickness  $1.0\text{--}1.5 \pm 0.05$  mm) exerting a pressure of 4 ton/cm<sup>2</sup> in a Osyma Press for 45 min in vacuum and it was subjected to thermal treatment at 800 °C for 4 days and 1 hour in air. Finally, we decreased the temperature to 30 °C with rate of 10 °C/min.

## 2.2 Solid state reaction

Polycrystalline yttrium vanadate was prepared by solid state reaction. In this technique, raw materials Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ALDRICH, 99.99 %) and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CERAC, 99.9 %) were weighted, mixed with ethanol (J. T. Baker 70%) and milled during 15 min in an agate mortar to form a slurry. The milled powder was heated at 800 °C in a thermolyne 46100 furnace ( $\pm 4$  °C) during one day in air.

The resulting material was compressed into pellets (diameter 13 mm thickness  $1.0\text{--}1.5 \pm 0.05$  mm) exerting a pressure of 4 ton/cm<sup>2</sup> in a Osyma Press for 15 min in vacuum. Compacted specimens at the beginning were sintered at 1200 °C during four days in air. Then we decreased the temperature up to 800 °C at a rate of 10 °C/min. This is the initial temperature to start the heat treatments that were used to increase the grain size and is the same that was used for the sol–gel acrylamide samples.

## 3 Characterization techniques

In order to determine the temperature interval in which the reaction should be carried out differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) measurements were performed using Modulated DSC 9210, TA instruments. The nanocrystals and amorphous material of xerogel (sol–gel acrylamide) and polycrystals prepared by solid state reaction were placed in platinum crucibles and heated starting at room temperature and up to 1400 °C. The heating rates were of 10 °C/min in air to obtain DTA spectra. DTA was used to evaluate the thermal decomposition of the samples prepared by both sol–gel acrylamide and solid state reaction. TG spectra were obtained up to 1000 °C with heating rates of 10 °C/min in air in order to follow the thermal transformations such as decomposition, phase transformation, polymorphism, melting point, degradation temperatures, purity, chemical stability, volatilization of organic material, etc. of samples. Then we only obtained DTA spectra for powders with YVO<sub>4</sub>

compound prepared by both synthesis methods to follow the transformation of YVO<sub>4</sub> into YVO<sub>3</sub> compounds. These DTA results were obtained up to 1400 °C with heating rates of 10 °C/min in a N<sub>2</sub> atmosphere. Crystalline phases were identified by X-ray powder diffraction (XRD), using a Bruker–AXS D8–Advance diffractometer with  $\lambda$  (CuK <sub>$\alpha$</sub> ) = 1.54 Å radiation. This equipment is able to detect up to a minimum of 1% of impurities. Diffraction patterns were collected at room temperature over the  $2\theta$  range 5°–70° with a step size of 0.010° and time per step of 0.6 s. The refinement was made by powdercell software [23] on a XRD pattern collected at room temperature between 20° and 120° with a step size of 0.020° and time per step of 9 s. The sample was grinded in order to avoid the influence of easy directions.

The change in morphology of YVO<sub>3</sub> obtained by different heat treatments was investigated by scanning electron microscopy (SEM) on a Cambridge-Leica Stereoscan 400. The micrographs between 2.5 and 20.00 kX, were taken with a voltage of 20 kV, current intensity of 1000 pA and WD = 25 mm. The Energy Dispersive X-Ray (EDX) was performed on the same equipment, with an Oxford/Link System electron probe microanalyser (EPMA).

The crystal structure of the YVO<sub>3</sub> compound was studied by transmission electron microscopy (TEM) with a JEM—1200EXII Jeol microscope. The diffraction patterns were taken with a voltage of 120 kV and a current intensity of 70–80  $\mu$ A, with camera length 100 cm. The specimens were prepared by dispersing small amounts of the YVO<sub>3</sub> nanocrystals in toluene (SIGMA-ALDRICH, 99.8%).

## 4 Results and discussion

### 4.1 Differential thermal analysis

To make a comparison of the thermal changes that occurred during synthesis of the samples prepared by sol–gel with respect to the samples prepared by solid state 13.300 mg of the amorphous xerogel and 7.900 mg of the polycrystalline powder were analyzed by DTA. The DTA results for the sample prepared by sol–gel acrylamide polymerization show three different regions see Fig. 1(a). The first one is the region between 25 and 200 °C. It indicates the evaporation of water with an endothermic peak at 98 °C, the endothermic peak due to the evaporation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 160 °C, and the initial denaturalization of the organic part. The second region between 200 °C and 590 °C shows two peaks. The first one corresponds to an exothermic reaction of the NO<sub>x</sub> group with residuals of the organic part at 248 °C, that is in agreement with Fernández et al. [24], and an endothermic process at

approximately 300 °C probably due an important volatilization of the organic part. The second one is an exothermal peaks centered between 514 and 565 °C where the decomposition of ethylenediamine, the denaturalization of organic part and the intermolecular evaporation of nitrates is achieved. The final region between 590 and 1400 °C corresponds to the phase transition from the amorphous xerogel to the formation of a nanocrystalline  $YVO_4$  compound at 600 °C with the complete decomposition of carbon compound because if the reaction temperature decreases also maybe the reduction reaction begins at low temperature. These results were corroborated by XRD. They are in agreement with the TG analysis for the compound prepared by sol–gel acrylamide that shows an important loss of the organic part in the interval between 300 and 600 °C. At 800 °C one observes the evaporation of an important part of nitrates and the decomposition of a considerable part of the organic part see Fig. 1(b). The TG spectrum for the compound prepared by solid state reaction is different because it has no organic part. A possible explanation for this lower nanocrystallization phase in the sample prepared by sol–gel acrylamide is due to the fact that the synthesis method provides a mixing of elements at a molecular level and it also reduces the diffusion path, accelerates the crystallization process until one obtains a stable  $YVO_4$  compound. The results shown in Fig. 1(c) give significant differences between temperatures that allow us to fix the initial conditions of heat treatments. One can observe in the DTA spectra that the transformation of  $YVO_4$  compound to  $YVO_3$  compound for sol–gel

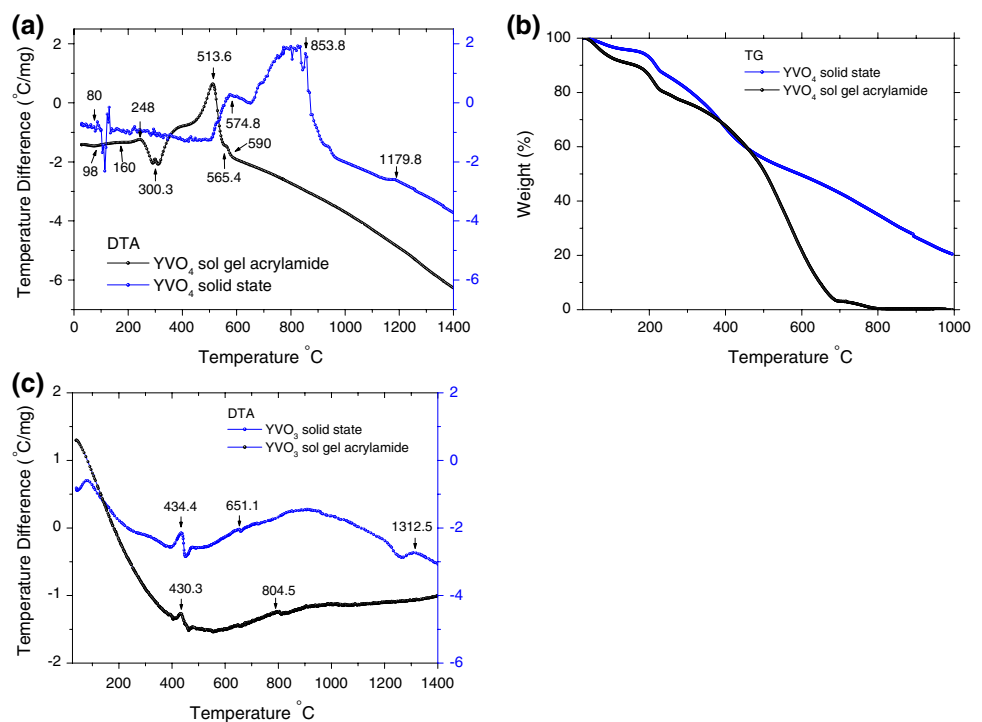
acrylamide occurs at 804.5 °C compared to solid state reaction that presents the transformation at 1312 °C. These results would indicate that 800 °C is a useful temperature to start the crystal growth in the  $YVO_4$  compound. However, for reasons that will become clear later, we chose to do it at 850 °C.

#### 4.2 X-ray powder diffraction

Figure 2 illustrates the XRD pattern evolution from the nanocrystalline phase into the  $YVO_4$  crystalline phase prepared by sol–gel acrylamide polymerization. Fig. 2(a) shows a XRD pattern of milled powders of xerogel at 300 °C. This temperature was maintained during 12 h. The pattern demonstrates some reflections related to the initial formation of the  $YVO_4$  compound. However not all reflections are present in this pattern, indicating that the desired crystalline structure is not present at this stage. Also, one can observe in the width of the peaks, the broadening shown is related to a smaller particle size. Using the Debye–Scherrer relationship with peak position 25.140 (200) and an interplanar distance 0.353948 it was possible to determine a particle size of 3.5 nm, in agreement with the TEM results given in Sect. 3.6.

Figure 2(b) shows the XRD pattern obtained at 550 °C. One can see how the formation of the  $YVO_4$  compound starts to define better these reflections as expected from DTA results. The reflections here are narrower indicating larger crystallites.

**Fig. 1** (a) DTA results show transition from the amorphous xerogel (100 °C) to the formation of a nanocrystalline  $YVO_4$  compound at 600 °C. TGA results (b) corroborate the evaporation of water and  $H_2O_2$ ; between 25 and 200 °C, the decomposition of ethylenediamine and the initial evaporation of nitrates between 200 and 590 °C and the evaporation of an important part of nitrates at 700 °C. DTA (c) show the transition of  $YVO_4$  compound into  $YVO_3$  compound at 804 °C in sol–gel acrylamide instead of 1312 °C for solid state reaction; both results were obtained in a  $N_2$  atmosphere



**Fig. 2** XRD pattern evolution of  $\text{YVO}_4$  compound. (a)–(c) correspond to samples prepared by sol–gel acrylamide polymerization. (a) crystalline phase of xerogel powders at 300 °C. (b)  $\text{YVO}_4$  crystal formation starts to define better these reflections at 550 °C. (c) XRD results at 800 °C with all reflections. (left). (d) XRD pattern of  $\text{YVO}_4$  compound prepared by solid state reaction obtained after the heat treatment at 1200 °C during four days in air (right)

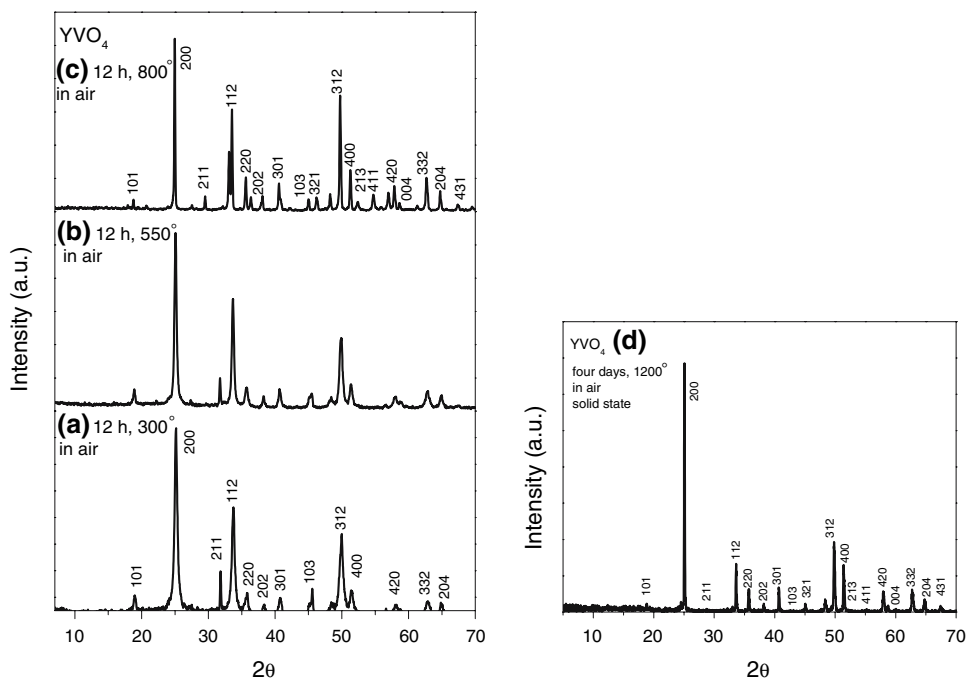


Figure 2(c) shows the XRD pattern of the powders kept at 800 °C during 12 h. This pattern is similar to the one obtained for powders kept at 600 °C during 12 h, with all reflections related to  $\text{YVO}_4$  compound. The single phase pattern shows reflections related to the  $\text{YVO}_4$  (PDF 72-0274) crystal phase for both powders prepared by sol–gel acrylamide and solid state reaction (Fig. 2d). In both cases the observation of only  $\text{YVO}_4$  compound leads us to conclude that the coordination number for Y is 3+ and for V is 5+.

A refinement of  $\text{YVO}_4$  compound with powder XRD data gives a tetragonal unit cell with a space group  $I4_1/amd$  (141). The resulting lattice parameters are:  $a = b = 7.1212 \text{ \AA}$  and  $c = 6.2908 \text{ \AA}$ ,  $R_p = 0.0462$ ,  $R_{wp} = 0.0393$  and  $R_{exp} = 0.367$ . These results are in agreement with the values reported in the literature [25–28]. XRD effects at 800 °C suggest this to be the optimal temperature to start the crystal growth. DTA curve of Fig. 1(c) synthesized by sol–gel acrylamide polymerization we observe an exothermic alteration that in addition could be related to an amorphous–crystal transformations. Unfortunately we did not register the cooling curve. These examinations were corroborated by scanning electron microscopy.

Once we obtained a stable  $\text{YVO}_4$  compound, the temperature was increased in 10 °C steps up to 870 °C. In each step the temperature was kept constant for three weeks in air. These heat treatments were made for the samples prepared by both sol–gel acrylamide and solid state reaction in order to increase the particle size as can be seen in the FWHM of reflections taken during these heat treatments.

To obtain  $\text{YVO}_3$  compound, the single phase  $\text{YVO}_4$  compound powders prepared by both synthesis methods were compacted into pellets and then reduced with a metallic Zr rod (ALDRICH 99%). Both the sample and Zr were enclosed in a quartz tube in vacuum. The temperature was kept at 850 °C during 27 days. After this period of time the sample was quenched in ice, in this step one can observe the oxidation of Zr. This metal was used as a gatherer in order to obtain the desired crystalline phase  $\text{YVO}_3$  compound.

Figure 3 shows the XRD patterns of  $\text{YVO}_3$  compound (PDF 25-1066) at room temperature, (a) gives the results for the sample prepared by sol–gel acrylamide and (b) for the sample prepared by solid state reaction. The  $\text{YVO}_3$  compound has an orthorhombic phase with space group  $Pbnm$  (62). The lattice parameters were:  $a = 5.2839 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6055 \text{ \AA}$  and  $c = 7.5800 \text{ \AA}$ . Statistical factors of  $R_p = 0.01462$ ,  $R_{wp} = 0.01938$ , and  $R_{exp} = 0.67339$  were obtained for sol–gel acrylamide. The statistical factors of  $R_p = 0.01156$ ,  $R_{wp} = 0.01513$ , and  $R_{exp} = 0.6700$  were obtained for solid state reaction.

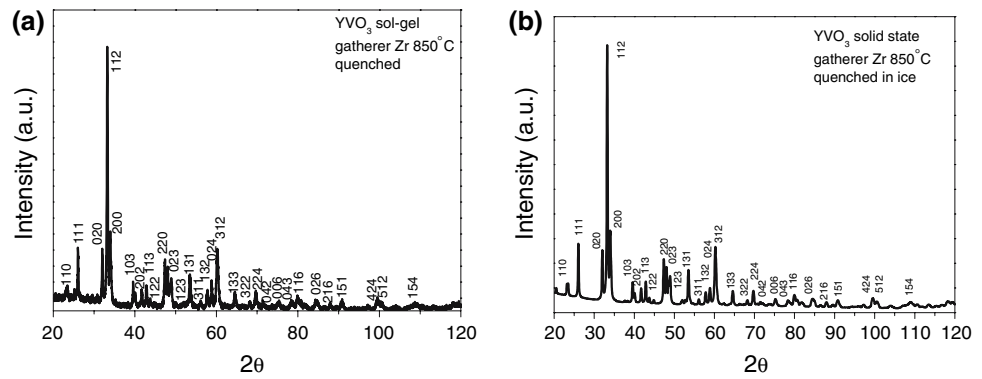
### 4.3 Scanning electron microscopy

#### 4.3.1 Sol–gel acrylamide

To continue with the study of  $\text{YVO}_4$  we are interested to investigate the relationship between the grain size and the temperature. Then with these results we will study the evolution of the grain size distribution of samples prepared for both synthesis methods. Grain size and morphology of

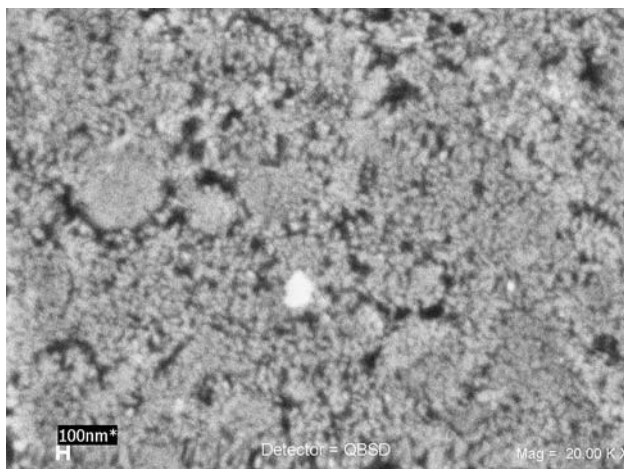


**Fig. 3** (a) XRD pattern of  $\text{YVO}_3$  compound prepared by sol-gel acrylamide; (b) XRD pattern of sample prepared by solid state reaction; both samples were, reduced with metallic Zr. The refinement was determined by powdercell [29]



the sample prepared by both synthesis methods were studied by Carnoy 2.0 version software [30]. The grain size distributions curves allow a determination of the grain size average  $D_m$  and its root mean square dispersion  $s$  using the software Origin 6.0 [31].

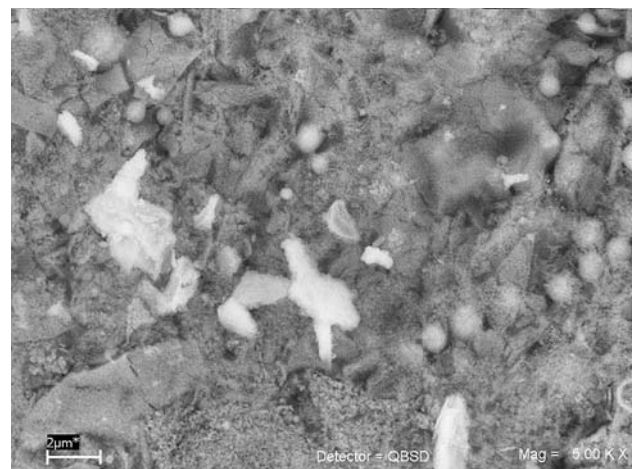
We start this analysis with the sample prepared by sol-gel acrylamide polymerization. Figure 4 shows the micrograph of  $\text{YVO}_4$  compound powders at the end of synthesis at 800 °C during 12 h in air. This micrograph was taken at 20.0 kX to better define the grain size at a nanoscale level. It can be seen that the grain size is very small and homogeneous respect to the sample prepared by solid state reaction presented below. In fact its average is  $5.03 \pm 0.65$  nm. The resolution of this image is not very good due to the fact that these powders were charging because this sample is an insulator. In order to avoid this charging a thin gold layer was spread on the surface of powders during three seconds with the help of a sputter coater. Also, the powders were kept in contact with the aluminum crucible using silver paint layer (SPI Supplies).



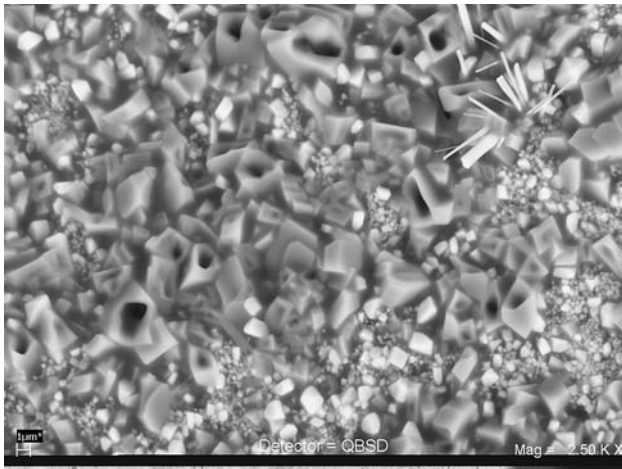
**Fig. 4** SEM micrograph of surface of  $\text{YVO}_4$  compound at the end of synthesis at 800 °C during 12 h in air, prepared by sol-gel acrylamide, with  $D_m = 5.03 \pm 0.65$  nm

Figure 5 shows the micrograph of the pellet surface of the  $\text{YVO}_4$  compound prepared by sol-gel and kept at 800 °C during 4 days and 1 h in air. One can observe a gradual increase of grain size due to the initial agglomeration of nanoparticles to form bigger grains that result from the heat treatment at high temperature. This agglomeration presents less homogeneous grain size distribution. In this case the grain size average was  $2.21 \pm 0.10$   $\mu\text{m}$ . The micrograph was taken at 5.00 kX respect to the last one because this is the magnification for which one can see the grain morphology in more detail.

Figure 6 shows the micrograph of  $\text{YVO}_4$  compound at 860 °C. In order to transform the small particles into dense crystals, the sample was kept during four weeks in air. This micrograph reveals that with this heat treatment we obtained two different grain size distributions. The grain size averages are  $3.58 \pm 3.27$   $\mu\text{m}$  and  $7.75 \pm 1.49$   $\mu\text{m}$ . In the top right corner of this micrograph one can see that the crystal starts to grow. The porosity present in some of the grains indicates that the time spent at this temperature was not enough to accomplish volume diffusion successfully.

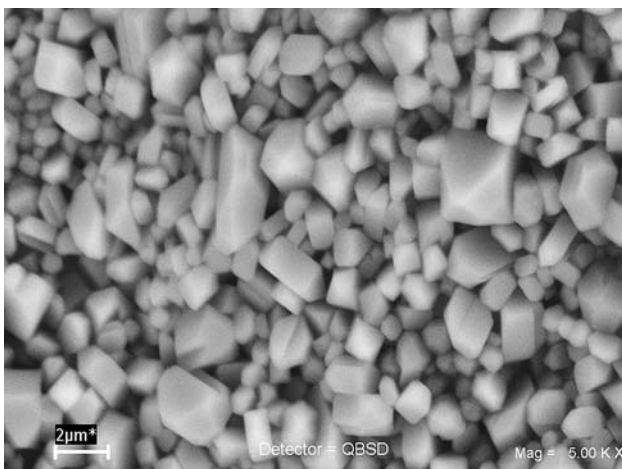


**Fig. 5** SEM micrograph on surface of  $\text{YVO}_4$  compound at 800 °C during 4 days and 1 h,  $D_m = 2.21 \pm 0.10$   $\mu\text{m}$



**Fig. 6** SEM micrograph on surface of  $\text{YVO}_4$  compound at 860 °C. The grain size shown a bimodal distribution with  $D_m$  equal to  $3.58 \pm 3.27 \mu\text{m}$  and  $7.75 \pm 1.49 \mu\text{m}$

Figure 7 shows a micrograph of  $\text{YVO}_4$  compound with other heat treatment at 870 °C. The temperature was kept constant during three weeks with the idea of closing down the pores generated in the previous heat treatment. The pores effectively disappeared with this heat treatment. Then we found the conditions to increase the density in the pellet grains. The probable mechanism involved in this treatment is the reduction of the surface energy. This micrograph was taken before the reduction of  $\text{YVO}_4$  compound into  $\text{YVO}_3$  compound and one can see more defined grains. The grain size is more homogeneous. The grain size distribution gives an average size of  $4.11 \pm 0.87 \mu\text{m}$ . The surface of the pellet shows a rough surface and one can see the single crystals with the help of the optical microscope. Our SEM results are in agreement with the XRD results.



**Fig. 7** SEM micrograph on surface of  $\text{YVO}_4$  compound at 870 °C, in this stage the grain size is more homogeneous and the grain size distribution gives  $D_m = 4.11 \pm 0.87 \mu\text{m}$



**Fig. 8** SEM micrograph on surface of  $\text{YVO}_3$  compound at 850 °C, one can observe how grain size decreases with an average around  $2.87 \pm 0.10 \mu\text{m}$ , and at the same time the distribution is homogeneous

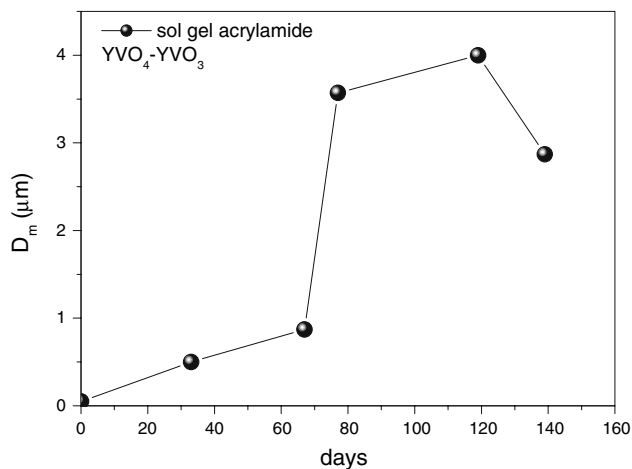
Figure 8 shows  $\text{YVO}_3$  compound micrograph on the surface pellet, one can observe a homogenous grain size distribution with regular shape as a result of the heat treatment kept at 850 °C during 1 month using a metallic Zr as gatherer. The grain size decreases to an average around  $2.87 \pm 0.10 \mu\text{m}$ . It was observed that the grain size decreases with the increase in the temperature of the heat treatments. This result is in agreement with XRD pattern. The surface and bulk color of the sample transformed from white ( $\text{YVO}_4$  compound) to metallic gray ( $\text{YVO}_3$  compound). In this step one can corroborate the oxygen reduction from  $\text{O}_4$  to  $\text{O}_3$ . The temperature was kept at 850 °C because at high temperatures (855–890 °C) grain size starts to increase without order due to the semi-fusion between grains. For that reason, the optimum temperature to increase the grain size is 850 °C.

Figure 9 shows the evolution of crystal growth at different heat treatments for samples prepared by sol-gel acrylamide. The temperature was kept at 850 °C. The period of time varies from three weeks up to four weeks. One can see a decrease in the grain size and an improvement in the grain size homogeneity at the end of the heat treatments. Using to the law  $D = G(t - \tau)$  where  $G$  is the crystal growth speed [32] we obtained  $G = 4.0 \text{ nm/day}$  for the sample prepared by sol-gel acrylamide.

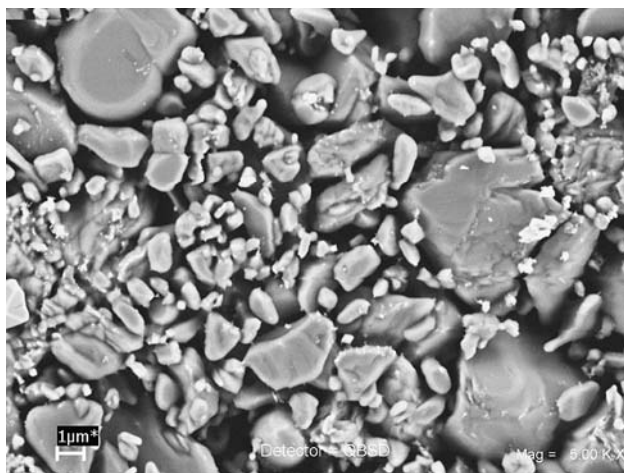
#### 4.3.2 Solid state reaction

As one can expect for this synthesis method there is a big difference between the morphology at the end of final reaction temperature (microns) respect to the sol-gel acrylamide route. The observed morphology presented in Fig. 10 shows considerable variations in sizes and grain





**Fig. 9** Graph of the evolution of grain size versus the time of different heat treatments for the sample prepared by sol-gel acrylamide



**Fig. 10** SEM micrograph of surface of  $\text{YVO}_3$  compound pellet prepared by solid state reaction at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  during four days in air. Three  $D_m$  were determined:  $2.13 \pm 0.72\text{ }\mu\text{m}$ ;  $3.43 \pm 0.59\text{ }\mu\text{m}$ ;  $5.83 \pm 1.24\text{ }\mu\text{m}$

shapes. The micrograph was taken at 5.0 kX on the surface pellet of the  $\text{YVO}_4$  sample. We chose this magnification to better define the grains on a larger scale. The sample was heated to  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  during four days in air in order to obtain the  $\text{YVO}_4$  compound. In contrast to the sample prepared by sol-gel acrylamide, this micrograph reveals that for the solid state sample the grain sizes are less homogeneous in shape and size and vary between 1 and  $7\text{ }\mu\text{m}$ .

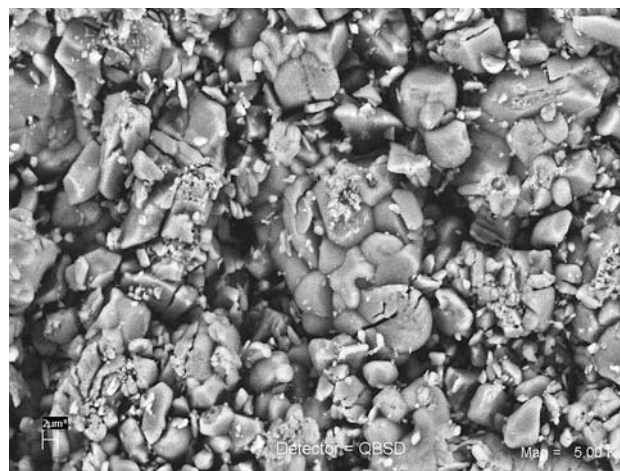
In the sol-gel acrylamide case, the higher specific surface decrease due to the lower temperature, therefore it is more favorable to release the stored grain boundary energy compared to the sample prepared by solid state reaction [33]. As one can see in the DTA results all reagents in the sol-gel sample react at lower temperature. This is clear in the initial formation of  $\text{YVO}_4$  at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  with the

production of a grain size distribution with high shape and size homogeneity in comparison with the solid state reaction that presents several exothermic peaks. In the later case all reagents start to react at higher temperatures ( $830\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ ) to initiate the formation of  $\text{YVO}_4$  with the consequence of a non-homogenous grain size distribution.

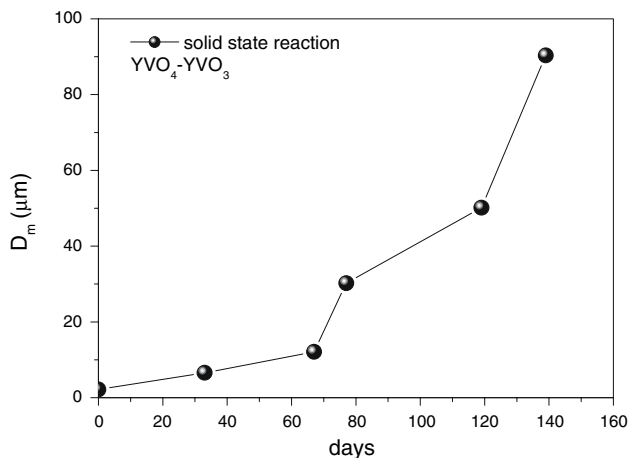
Figure 11 shows the micrograph of  $\text{YVO}_3$  compound obtained by solid state reaction and maintained at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  during one month in air using a metallic Zr as gatherer. This heat treatment was chosen in order to keep the same temperature and time conditions of crystal growth for both synthesis methods. One can observe that time was not sufficient to improve the crystal growth as can be seen on the micrograph. The final grain size was  $90.32 \pm 74.46\text{ }\mu\text{m}$ , also, one can observe the non-homogeneity in the grain size distribution. These SEM results for both solid state and sol-gel samples indicate that the optimum formation of high-purity fine grain size  $\text{YVO}_3$  compound is  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . We found that higher temperatures will cause crystallite melting.

The DTA in Fig. 1(c) gives information about differences in the transformation of  $\text{YVO}_4$  to  $\text{YVO}_3$  that can be related to differences in the grain morphology. In the sol-gel sample this transformation is finished at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  while for the solid state sample this occurs in the interval between 650 and  $1320\text{ }^\circ\text{C}$ . A reduction in the grain size of the sol-gel sample occurs at the end of the transformation. Nothing similar is found for the solid state sample, where one finds a gradual increase in the grain size even after production of  $\text{YVO}_3$  is finished.

Figure 12 shows the evolution of crystal growth at different heat treatments for samples prepared by solid state reaction. The temperature was kept at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  during four months. This period of time is the same that was used



**Fig. 11** SEM micrograph of surface of  $\text{YVO}_3$  compound into a pellet topology at  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , prepared by solid state reaction,  $D_m = 90.32 \pm 74.46\text{ }\mu\text{m}$



**Fig. 12** Graph of the evolution of grain size versus the time of different heat treatments for the sample prepared by solid state reaction

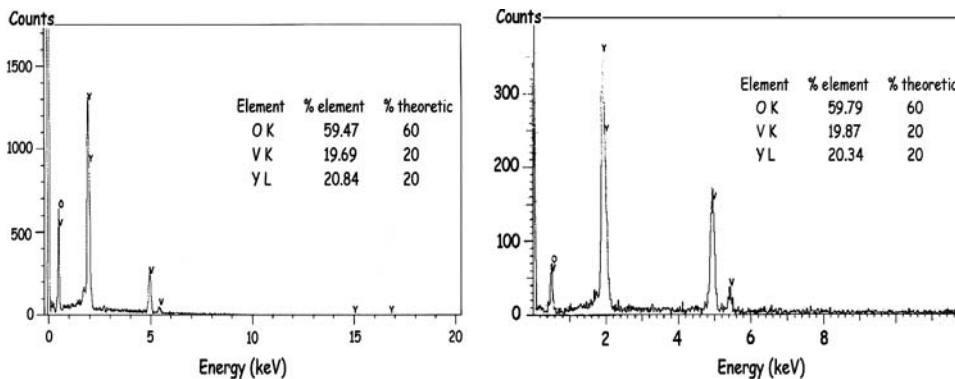
for the samples prepared by sol–gel. In this graph one can see that the kinetics of crystal growth is faster compared to the crystal growth in samples prepared by sol–gel acrylamide. We obtain  $G = 0.7 \mu\text{m}/\text{day}$ .

The grain boundary of the sol–gel acrylamide sample presents a high mobility and thus shows a rapid grain growth up to 120 days (Fig. 9). At this stage almost all pores disappear, as can be seen in Fig. 7. The reduction of the sample to obtain  $\text{YVO}_3$  compound seems to stop this migration of the grain boundaries. A possible explanation for this effect is that the stored energy of the grain boundary was not enough to provide the driving force to continue the crystal growth [34]. In the sample prepared by solid state reaction even after 120 days the minimization of grain boundary energy continues (Fig. 12). This may be due to boundary migration of larger grains (Fig. 11).

#### 4.4 Energy dispersive X-ray

Global EDX results are presented in Fig. 13. The spectra show peaks related to the elements involved in the synthesis method. These spectra were taken on the surface of a

**Fig. 13** Global energy dispersive X-ray pattern on surface of  $\text{YVO}_3$  compound prepared by sol–gel acrylamide polymerization (left). EDS for  $\text{YVO}_3$  compound prepared by solid state reaction (right)



pellet in the final  $\text{YVO}_3$  compound at  $850^\circ\text{C}$  during 1 month. The percentage concentrations of cations Y and V in the  $\text{YVO}_3$  compound determined by this technique are in agreement with that obtained by stoichiometry analysis. This behaviour was observed for both samples.

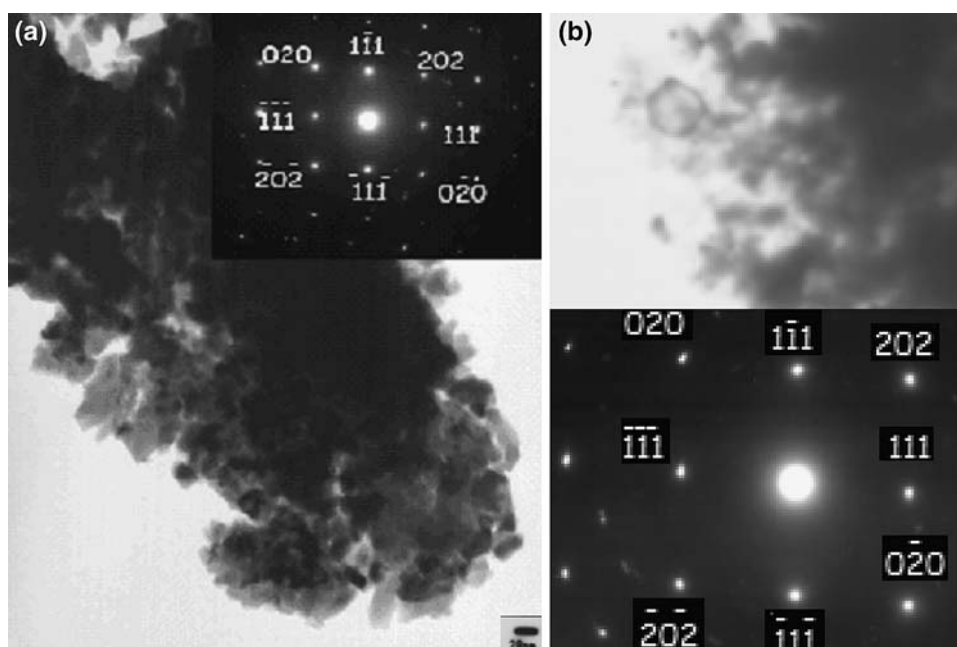
#### 4.5 Transmission electron microscopy

The  $\text{YVO}_3$  fine powders (nanocrystals) prepared by sol–gel acrylamide polymerization were observed by TEM. The Electron diffraction pattern of  $\text{YVO}_3$  compound particle is shown in Fig. 14(a) sol–gel acrylamide (b) solid state reaction; and it was indexed as the [200] zone axis with an orthorhombic Bravais lattice. The particle size by sol–gel acrylamide is 3.9 nm. This is in agreement with the XRD results. The obtained lattice parameters were approximately  $a = 5.281 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.623 \text{ \AA}$  and  $c = 7.605 \text{ \AA}$  with a  $c/a$  ratio about 1.44. The angle between [111] and [202] zone axes is  $47^\circ$ , close to the measured angle between [202] and [111]. There is a little difference with respect to lattice parameters determined by XRD. One possible explanation for this discrepancy is that TEM diffraction is a local technique while XRD takes into account an average on the sample.

### 5 Conclusions

We compared the formation of  $\text{YVO}_3$  compound by reduction of  $\text{YVO}_4$  compound produced by solid state reaction and by sol–gel acrylamide polymerization. The crystal structure of both precursor and final product were determined by X-ray powder diffraction and by transmission electron microscopy. We found a significant decrease in the formation temperature for  $\text{YVO}_4$  compound prepared by sol–gel acrylamide at  $600^\circ\text{C}$  compared with the solid state reaction sample at  $1200^\circ\text{C}$ . The temperature of  $850^\circ\text{C}$  for reduction and therefore formation of the  $\text{YVO}_3$  compound is, however, the same for both procedures. The grain size distribution of the sol–gel acrylamide produced

**Fig. 14** (a) TEM micrograph powders of  $\text{YVO}_3$  compound prepared by sol–gel acrylamide and indexed diffraction pattern of [200] zone axis (left). The scale mark corresponds to 20 nm. (b) TEM of sample prepared by solid state reaction (right). The scale in this case is 1  $\mu\text{m}$



$\text{YVO}_4$  compound shows a greater homogeneity compared with the samples prepared by solid state reaction. This size homogeneity is preserved in the reduction procedure. Therefore, the  $\text{YVO}_3$  sample prepared by sol–gel acrylamide polymerization presents a more homogeneous grain size distribution.

**Acknowledgements** We thank Carmen Vázquez and José Ocotlán Flores-Flores for experimental assistance at DTA. Research supported by grants UNAM-PAPIIT IN102203 and CONACYT U41007–F.

## References

- Noguchi M, Nakazawa A, Oka S, Arima T, Wakabayashi Y, Nakao H, Murakami Y (2000) *Phys Rev B* 62(14):R9271
- Miyaka S, Okimoto Y, Iwama M, Tokura Y (2003) *Phys Rev B* 68:100406
- Sawada H, Terakura K (1998) *Phys Rev B* 58(11):6831
- Fujimori A, Yoshida T, Okazaki K, Toujioka T, Kobayashi K, Mizokawa T, Onoda M, Katsufuji T, Taguchi Y, Tokura Y (2001) *J Electron Spectroscop Related Phenomena* 117–118:277–286
- Blake GR, Palstra TTM, Ren Y, Nugroho AA, Menovsky AA (2001) *Phys Rev Lett* 87(24):245501
- Tsvetkov AA, Mena FP, Ren Y, Elfimov IS, Van Loosdrecht PHM, van der Marel D, Nugroho AA, Menovsky AA, Sawatzky GA (2002) *Physica B* 312–313:783–784
- Ren Y, Palstra TTM, Khomskii DI, Nugroho AA, Menovsky AA, Sawatzky GA (2000) *Phys Rev B* 62(10):6577
- Zaanen J, Sawatzky GA, Allen JW (1985) *Phys Rev B* 55:418
- Mizokawa T, Fujimori A (1996) *Phys Rev B* 54(8):5368
- Nguyen HC, Goodenough JB (1995) *Phys Rev B* 52(1):324
- Kawano H, Yoshizawa H, Ueda Y (1994) *J Phys Soc Jpn* 63(8):2857
- Blake GR, Palstra TTM, Ren Y, Nugroho AA, Menovsky AA (2002) *Phys Rev B* 65:174112
- Marquina C, Sikora M, Ibarra MR, Nugroho AA, Palstra TTM (2005) *J Magnetism Magnetic Mater* 290–291:428–430
- Wu S, Wang G, Xie J, Wu X, Li G (2003) *J Crystal Growth* 249:176–178
- Aia MA (1967) *J Electrochem Soc Solid State Sci* 114:368
- Sin A, Odier P (2000) *Adv Mater* 12(9):649–652
- Sin A, Odier P, Weiss F, Nuñez-Regueiro M (2000) *Physica C* 341–348:2459–2460
- Sin A, El Montaser B, Odier P (2003) *J Sol-Gel Sci Technol* 26:541–545
- Douy A, Odier P (1989) *Mater Res Bull* 24:1119
- Calleja A, Casas X, Serradilla IG, Segarra M, Sin A, Odier P, Espiell F (2002) *Physica C* 372–376:1115
- Douy A (2001) *J Inorg Mater* 3(7):699
- Song Y, Nan C-W (2007) *J Sol-Gel Sci Technol* 44:139–144
- Zhang H, Fu X, Niu S, Sun G, Xin Q (2004) *J Solid State Chem* 177:2649–2654
- Fernández AI, Calleja A, Chimenos JM, Fernández MA, Capdevila XG, Segarra M, Xuriguera H, Espiell F (2005) *J Sol-Gel Sci Technol* 36:11–17
- Shannon RD (1976) *Acta Crystallographica* A32:751
- Chakoumakos B, Marvin A, Boatner LA (1994) *J Solid State Chem* 109:197–202
- Baglio JA, Gashurov G (1968) *Acta Crystallographica* B24:292–293
- Wang X, Loa I, Syassen K, Hanfland M, Ferrand B (2004) *Phys Rev B* 70:064109
- Kraus W, Nolze G (2000) *PowderCell for Windows Version 2.4*. Federal Institute for Materials Research and Testing Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Germany
- Schols P (2001) *Carnoy Version 2.0*, Laboratory of plant Systematics Katholieke Universiteit Leuven
- Microcal™ Origin ® Version 6.0 Microcal Software, Inc (1991–1999)
- Chalmers B (1968) *Physical Metallurgy*. John Wiley & Sons
- Oskam G (2006) *J Sol-Gel Sci Technol* 37:161–164
- Humphreys FJ, Hatherly M (2004) *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd edn. Elsevier Ltd., Oxford



Contents lists available at ScienceDirect

# Journal of Alloys and Compounds

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



## Structural and morphology comparison between m-LaVO<sub>4</sub> and LaVO<sub>3</sub> compounds prepared by sol–gel acrylamide polymerization and solid state reaction

G. Herrera<sup>a,\*</sup>, E. Chavira<sup>b</sup>, J. Jiménez-Mier<sup>c</sup>, A. Ordoñez<sup>b</sup>, E. Fregoso-Israel<sup>b</sup>, L. Baños<sup>b</sup>, E. Bucio<sup>c</sup>, J. Guzmán<sup>b,d</sup>, O. Novelo<sup>b</sup>, C. Flores<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, 70-360, 04510 México D.F., Mexico

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

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

<sup>d</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional 11500 México D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 October 2008

Received in revised form

22 December 2008

Accepted 23 December 2008

Available online xxx

#### Keywords:

Ceramics

Sol–gel processes

Microstructure

Atomic force microscopy (AFM)

X-ray diffraction

### ABSTRACT

We contrast the production of LaVO<sub>3</sub> polycrystalline samples obtained by reduction of m-LaVO<sub>4</sub> prepared by sol–gel acrylamide polymerization (SGAP) and solid state reaction (SSR). For SGAP the formation of m-LaVO<sub>4</sub> occurs at 400 °C, for SSR at 1400 °C. For m-LaVO<sub>4</sub>-SGAP we observe a homogeneous morphology with needle-shaped grains of 50 nm average size. The SSR presents a broader size distribution in the micrometer range. Both m-LaVO<sub>4</sub> samples were reduced into LaVO<sub>3</sub> using a Zr rod at 850 °C in vacuum. LaVO<sub>3</sub>-SGAP presents a homogeneous grain distribution with an average size of 745 nm. LaVO<sub>3</sub>-SSR has an average size of 3.45 μm. The stoichiometry of all compounds was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy. X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy give crystal structures in agreement with those reported in the literature.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

LaVO<sub>4</sub> and LaVO<sub>3</sub> are lanthanum orthovanadates that belong to a group of compounds with interesting structural, electronic, magnetic and electrical properties at low temperatures [1–4].

The crystal structure of LaVO<sub>4</sub> compound has been reported in two polymorphs, namely, tetragonal zircon-type (t-LaVO<sub>4</sub>) [5] with D<sub>4h</sub><sup>19</sup> [6] I4<sub>1</sub>/amd (No. 141) space group isostructural to ZrSiO<sub>4</sub> compound [7,8] and monoclinic monazite-type (m-LaVO<sub>4</sub>) with C<sub>2h</sub><sup>5</sup> P2<sub>1</sub>/m (No. 11) space group [9] whereas [10,11] reported it to be monoclinic with P2<sub>1</sub>/n (No. 14) space group, isostructural to CePO<sub>4</sub> compound. Andreeta et al. [12] reported at temperatures above 300 °C it has a structural transition from tetragonal (I4<sub>1</sub>/amd) to monoclinic (P2<sub>1</sub>/n). Generally, with increasing ionic radius, Ln<sup>3+</sup> ions show a strong tendency toward monazite-structured orthovanadate due to its higher oxygen coordination number of 9 [10] as compared with 8 of the zircon one [13]. For this reason LaVO<sub>4</sub> chooses monazite type as the thermodynamically stable state while the other orthovanadates normally exist in the zircon type [13].

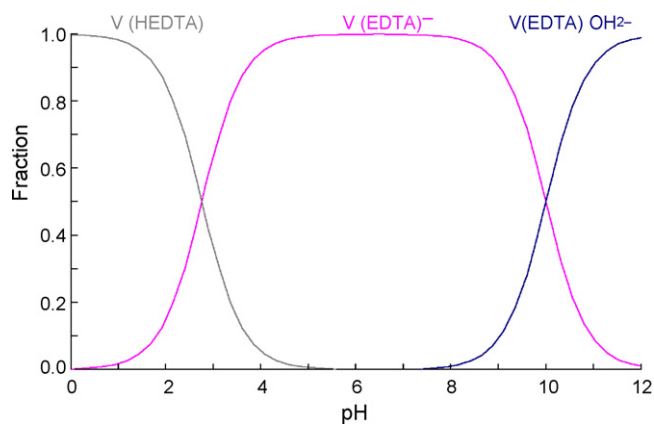
LaVO<sub>3</sub> compound has an orthorhombic distorted perovskite structure with the D<sub>2h</sub><sup>16</sup> [14] Pnma (No. 62) space group first found in GdFeO<sub>3</sub> compound [15–19]. An interesting phenomenon in this compound is the phase transition from orthorhombic to monoclinic structure at about 140 K. It is accompanied by a paramagnetic to antiferromagnetic transition [20–26]. Because of their intrinsic characteristics lanthanum vanadates have recently gained interest due to their surface catalytic properties and binary oxides of vanadium have been proposed as catalysts for vapour phase dehydrogenation of propane, butane, ethylbenzene and parafins [27–30]. Also, they can be used as polarizers [31] laser host materials [32] and luminescent materials [33–37], phosphors [38,39] and solar cells [40].

The common method to prepare polycrystalline samples is the solid state reaction (SSR). It presents some disadvantages. It is time-consuming, it needs high temperatures (>1000 °C) [18,41] and multiples repetitions of thermal treatments to achieve the chemical reaction. It produces an inhomogeneous grain size distribution in the micrometer scale (1–10 μm). It also results in an inhomogeneous chemical composition [42]. LaVO<sub>4</sub> and LaVO<sub>3</sub> compounds have been produced by solid state reaction with different heat treatments with temperatures greater than 1000 °C to achieve the chemical reaction [11,15,16].

\* Corresponding author.

E-mail address: [guillermo.herrera@nucleares.unam.mx](mailto:guillermo.herrera@nucleares.unam.mx) (G. Herrera).





**Fig. 1.** Speciation diagrams for vanadium as a function of pH for the 1:1 metal:EDTA molar ratio.

Fundamental research requires very pure and high quality samples with single phase compounds. One of the most promising ways to obtain an excellent homogenization at an atomic scale of the elements and a high reactivity of the precursor is the sol–gel acrylamide polymerization (SGAP) [43]. The resulting powders show a homogeneous grain size distribution in the nanometer range [43]. This synthesis method is fast, clean and easy to reproduce with the advantage of a reduction in the temperature to complete the chemical reaction [44–48]. Recently, this method was used to control the grain size homogeneity [49] and which also improve thermoelectric properties of samples [50].

In this work, we compare the fabrication of  $\text{LaVO}_3$  compounds obtained by reduction of  $\text{LaVO}_4$  compound prepared by SGAP and SSR. We then compare the effects of both synthesis methods in the morphology and grain size distribution.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Sol–gel acrylamide synthesis, SGAP

#### 2.1.1. Materials

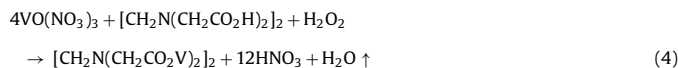
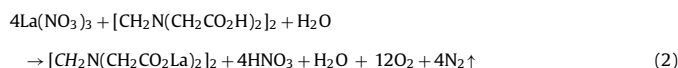
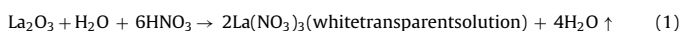
$\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, 99.99%) and  $\text{V}_2\text{O}_5$  (CERAC, 99.9%);  $\text{HNO}_3$  (J.T. Baker, 69–70%); ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ] (Fluka, 99%);  $\text{NH}_4\text{OH}$  (J.T. Baker, 28–30%); acrylamide,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$  (Fluka, 99.9%);  $\text{N,N}'$ -methylene bisacrylamide,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (Fluka, 99.5%) and  $\alpha,\alpha'$ -azodiisobutyramidine dihydrochloride, AIBN,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$  (Fluka, 98%) were used in the fabrication of  $\text{LaVO}_4$  by SGAP.

#### 2.1.2. Sol formation

A 50 mol% of stoichiometric proportion of  $\text{La}_2\text{O}_3$  compound was completely dissolved in 150 ml of distilled water with 3–5 ml of  $\text{HNO}_3$  to obtain a transparent solution of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  and 50 mol% of  $\text{V}_2\text{O}_5$  was dissolved in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (this agent was used to increase the reaction speed) with 3–5 ml of  $\text{HNO}_3$  to obtain 2 g of the sample. To increase the dissolution velocity and its homogeneity the resulting dissolution was mixed at 90 °C in a magnetic stirrer (Ika CERAMAG model Mid).

#### 2.1.3. Gel formation

Each sol was mixed with the chelating agent, EDTA, using the molar ratio (M:EDTA 1:1), where M is the metal in the sol. EDTA combines with metal ions to form stable chelates, in a 1:1 ratio regardless of the charge on the cation [51]. The pH of the solution can influence the metal speciation, precipitation and the protonation degree. Concentration of EDTA influences on the degree of metal complexation and subsequently the concentration of free metal in solution [52]. Fig. 1 shows the species distribution diagram as a function of pH, calculated by MEDUSA computer program [53], for solution of 1:1 vanadium–EDTA molar ratio. The graph indicates that 100% of vanadium is complex as metal–EDTA specie in the pH region of 2.75–10. We used this chelating agent to encapsulate the rare earth element  $\text{La}^{3+}$  and the transition element  $\text{V}^{5+}$  metals ions. The mixture was kept at 80–90 °C under constant stirring. This step is designed to prevent the ions from forming complexes until the “in situ” reactions start. The ions then keep their stability during the decomposition of EDTA. The reactions for each cation in this step are



The generation of  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  [54] and their stability in nitric acid solutions and its persistence even in the presence of water was reported by Logan [55]. After this step the pH value was 0.63. The solution was then mixed, with 10–20 ml of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in order to adjust the pH to 5.4 because the fast acrylamide polymerization proceeds generally in aqueous medium whose pH is close to neutral [43,52]. This process was performed at room temperature. To the solution (300 ml) we added a 10 wt.% of  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$  monomers to start the polymerization [43] and to accelerate the gel formation. We added 2 wt.% of the cross-linker,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Also 1 wt.% of  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$  is added to regulate the weight of acrylamide and to increase the velocity of interconnections. The thermopolymerization process was carried out under continuous magnetic stirring at 80 °C for 12 min until an opaque yellow viscous gel is produced.

#### 2.1.4. Xerogel formation

We obtained the desiccated gel (xerogel) under an Ar atmosphere using a microwave oven (SEV-MIC IV) after 30 min operating at 600 W. This xerogel was grinded in an agate RM 100 mortar (model Retsch), and the powder was heated first to 200 °C during 12 h. Next we increased the temperature in 100 °C steps up to 400 °C in a thermolyne 46100 furnace maintaining the temperature during 12 h in each step. In this stage important organic and amorphous materials are removed and nanocrystals are grown as we will discuss in Section 4. The temperature was increased at a rate of 5 °C/min. At the end of the synthesis we obtained 96% (1.92 g) of the sample. The mixture was then compacted into pellets (diameter 13 mm thickness 1.0–1.5 ± 0.05 mm) exerting a pressure of 4 ton/cm<sup>2</sup> in a Press (Osyma) for 3 min under vacuum.

### 2.2. Solid state reaction synthesis, SSR

$\text{La}_2\text{O}_3$  (CERAC, 99.99%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (CERAC, 99.9%) and ethanol (J.T. Baker, 70%) were used in the fabrication of polycrystalline lanthanum vanadate by SSR.

In this technique, raw materials  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$  were weighted, mixed with ethanol and milled during 15 min in an agate mortar to form a slurry. The milled powder was heated at 800 °C in a thermolyne 46100 furnace (±4 °C) during one day in air. The resulting material was compressed into pellets (diameter 13 mm thickness 1.0–1.5 ± 0.05 mm) exerting a pressure of 4 ton/cm<sup>2</sup> for 15 min under vacuum.

### 2.3. Reduction of samples

The single phase of  $\text{LaVO}_4$  powders prepared by both synthesis methods were compacted into pellets and then reduced with a metallic Zr rod (Aldrich 99%). Each sample and a metallic Zr rod were enclosed in a quartz tube in vacuum. The temperature was kept at 850 °C during 15 days. After this period of time the sample was quenched in ice. In this step one can observe the oxidation of metallic Zr rod. The choice of metallic Zr as a gatherer [56] is justified by looking at the thermodynamic stabilities and the standard Gibbs energies of formation  $\Delta G_{f,ox}^\circ$  of  $\text{LaVO}_4$  and  $\text{LaVO}_3$  compounds [29,57,58] and of metallic Zr and  $\text{ZrO}_2$  [59]. The reaction could be represented by the following equation:



## 3. Characterization techniques

An atom force microscope AFM (JSPM-4210) equipped with tip NSC151S13N4 with a nominal radii <10 nm, a cantilever strength constant of 40 N/m and frequency constant of 325 kHz in tapping mode was used to investigate the surface morphology, particle size and porosity of the desiccated gel obtained by SGAP. The particle size distribution and the roughness were measured by means of AFM according to three parameters: the standard deviation of the Z ranges (RMS), the arithmetic average of the absolute values of the surface height deviations measured from the mean plane (Ra) and peak-to-valley difference in height values (Z range). All parameters were analyzed with the WinSPM software [60].

In order to determine the temperature interval in which the reaction should be carried out thermogravimetric (TGA) was performed using Hi-Res 2950 TGA (TA Instruments) and differential thermal (DTA) measurement was obtained in a 2910 DTA with DTA 1600 cell (TA instruments). TGA was used to evaluate the thermal decomposition of the samples prepared by both SGAP and SSR. DTA was used to follow the thermal transformations such as decomposition, phase transformation, polymorphism, melting point, degradation temperatures, purity, chemical stability, volatilization of organic material, etc. of samples. The gel and xerogel obtained by SGAP and reagent mixture prepared by SSR were placed in platinum crucibles and heated starting at room temperature and up to 1000 °C. The heating rates to obtain DTA and TGA were 10 °C/min under a N<sub>2</sub> atmosphere. Also, we obtained DTA spectra for LaVO<sub>4</sub> powders prepared by RES and SGPA to follow the transformation of LaVO<sub>4</sub> compound into LaVO<sub>3</sub> compound. These DTA results were obtained up to 1000 °C with heating rates of 10 °C/min under an Ar atmosphere. The spectra were analyzed by universal analysis software [61].

Crystalline phases were identified by XRD, using a Bruker-AXS D8-Advance with Vantec-1 detector diffractometer for LaVO<sub>4</sub> and LaVO<sub>3</sub> compounds with  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 1.5406 Å radiation. This equipment is able to detect up to a minimum of 1% of impurities. Diffraction patterns of LaVO<sub>4</sub> compound were collected at room temperature in a range 2–70° with a step size of 0.020° and time per step of 1.2 s. For LaVO<sub>3</sub> compound the XRD pattern was collected at room temperature between 5° and 80° with a step size of 0.017° and time per step of 158.8 s.

The change in morphology of the LaVO<sub>3</sub> compound was investigated by scanning electron microscopy, SEM, on a Cambridge-Leica Stereoscan 400. The micrographs were taken between 2.5k $\times$  and 5.00k $\times$  with a voltage of 20 kV, current intensity of 1000 pA and work distance of 25 mm. The EDX was performed on the same equipment, with an Oxford/Link System electron probe microanalyser (EPMA).

The crystal structure of the LaVO<sub>3</sub> compound was studied by TEM with a JEM-1200EXII Jeol microscope. The diffraction patterns were taken with a voltage of 120 kV and a current intensity of 70–80 A, with camera length of 100 cm. The specimens were prepared by dispersing small amounts of powders of the LaVO<sub>3</sub> nanocrystals in toluene (Sigma-Aldrich, 99.8%).

To follow the behaviour of functional groups we took the FT-IR spectra for xerogel; powders of LaVO<sub>4</sub> compound and powders of LaVO<sub>3</sub> compound using a Fourier transform infrared spectrometer

**Table 1**  
Mean size of nanometric particles and surface roughness RMS, Ra and Z range.

	RMS (nm)	Ra (nm)	Z (nm)
Length (nm)			
58.8	7.96	4.76	49.28
Width (nm)			
11.7	2.15	1.58	34.19

Perkin-Elmer PARAGON 5000 in transmission mode. The spectra were analyzed by Spectrum software [62].

## 4. Results and discussion

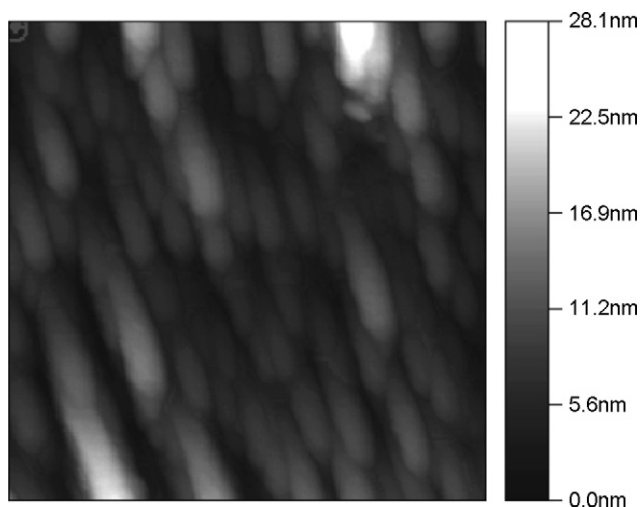
### 4.1. Atomic force microscopy

Fig. 2 shows the AFM results. The morphology and roughness caused by the presence of nanoparticles presented in this topography image reveal needle-shaped particles (needles are made of metal-EDTA and polymer). This crystallization style depends of EDTA molar concentration [63,64] and pH value [65,66]. It has been reported that weak ligand such as EDTA adjusts the morphology and uniformity of crystals shape in the crystallization process. Also, Jia et al. [67] reported that the pH value ranged from 7 to 13 exhibited rods like morphology. The results for the average length, width and roughness are shown in Table 1. The shape and size of particles observed in the surface gel are homogeneous. The needle shape was maintained up to the formation of LaVO<sub>4</sub> compound. This result was confirmed by SEM micrographs as we discussed in Section 4.4.1.

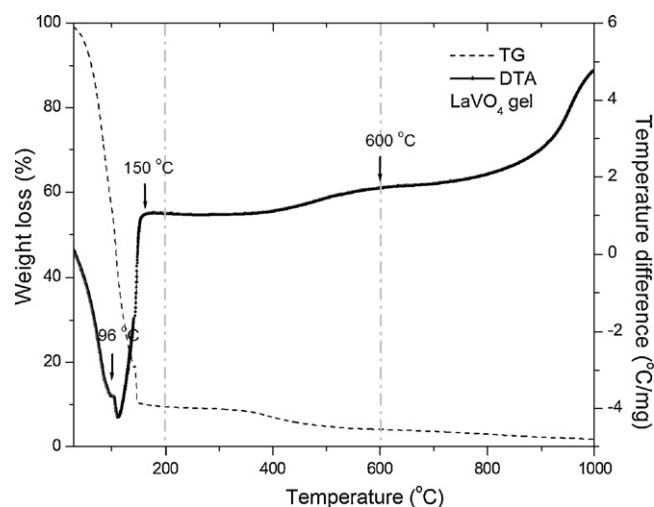
### 4.2. Thermal analysis

To make a comparison of the thermal changes that occurred during synthesis of the samples prepared by SGAP with respect to the samples prepared by SSR, 40.6140 mg of gel and 3.4320 mg of the amorphous xerogel were analyzed by TGA and DTA. The gel and xerogel go through several stages of decomposition upon heating, with overall weight loss of ~95% and 80% respectively. Also 35.6575 mg of the polycrystalline powder of LaVO<sub>4</sub> compound prepared by SSR and 36.8458 mg of powders of LaVO<sub>4</sub> compound prepared by SGAP were analyzed by DTA.

Fig. 3 shows the thermal behaviour of the gel from 25 °C up to 1000 °C. For purpose of the analysis the TGA and DTA spectra are divided in three regions: 25–200 °C, 200–600 °C and 600–1000 °C.



**Fig. 2.** AFM micrograph obtained by AC mode of gel prepared by SGAP. The image size is 511 nm  $\times$  511 nm and clock speed of 666.70  $\mu$ s.



**Fig. 3.** DTA and TGA for the gel obtained by SGAP at 80 °C during 12 min in a continuous magnetic stirring.



In the first region of TGA one can observe the loss of water and  $H_2O_2$  up to  $150^\circ C$ . In the next region the loss of weight continues due to the EDTA and organic part denaturalization. In the last region up to  $1000^\circ C$  one can observe the TGA curve to flatten out above  $600^\circ C$  indicating complete elimination of all volatile compounds and the organic part. DTA results confirm the TGA results. One can observe two endothermic peaks at  $96.9^\circ C$  and  $133.6^\circ C$  due to the evaporation of water and  $H_2O_2$  respectively. An exothermic peak is observed at  $161^\circ C$ . It is probably due to the break up of EDTA compounds into carbonates and nitrates and the volatilization of  $NH_4NO_3$ . At  $200^\circ C$  the initial formation of  $LaVO_4$  compound takes place. In the region between  $400^\circ C$  and  $600^\circ C$  one can observe several exothermic variations associated with the decomposition of most of the organic part and release of  $N_xO_y$ , CO and  $CO_2$  gases. After  $600^\circ C$  an increase in the curve means the complete formation of the  $LaVO_4$  compound and it represents the thermal stability of nanosized metastable m- $LaVO_4$  due to the small size effects. At  $\sim 700^\circ C$  we observed a weak endothermic peak may be due to the melting of  $V_2O_5$  (m.p. =  $690^\circ C$ ) [68].

Fig. 4(a) shows the thermal behaviour of the xerogel. TGA and DTA are divided in three regions:  $25\text{--}200^\circ C$ ,  $200\text{--}600^\circ C$  and  $600\text{--}1000^\circ C$ . We applied the same criteria to discuss these results. In the TGA one can observe the weight loss at  $96^\circ C$  and  $150^\circ C$  due to the dehydration of the precursor.

Between  $150^\circ C$  and  $600^\circ C$  the weight loss continues due to the break up of EDTA compounds into carbonates, nitrates and the volatilization of  $NH_4NO_3$  and denaturalization of the organic part. After  $600^\circ C$  a decrease in the curve means the complete denaturalization of the organic part. In DTA one can observe the exothermal reaction of  $NO_x$  group with residuals of the organic part at  $248^\circ C$ , which is in agreement with the results of Fernández et al. [69]. Also, in this stage La ions have a great chance of reacting with  $VO_4^{3-}$  to form  $LaVO_4$  nuclei. At around  $400^\circ C$  (Fig. 4(b)) the complete formation of m- $LaVO_4$  nanocrystals is achieved (this will be discussed when we present the XRD results in the next section). In the region between  $600^\circ C$  and  $1000^\circ C$  an increase in the curve means the complete formation of the m- $LaVO_4$  compound.

The decomposition behaviour of the xerogel is completely different to the thermal decomposition behaviour of the gel given in Fig. 4. In the xerogel DTA it was suppress the strong endothermic and exothermic peaks at lower temperatures due to released of gases such as  $NO_x$ ,  $H_2O$  and  $CO_2$  from gel. Compared with conventional oven (12 h at  $100^\circ C$  as we report in a previous work [49]), the use of microwaves has the advantage of very short reaction favours the

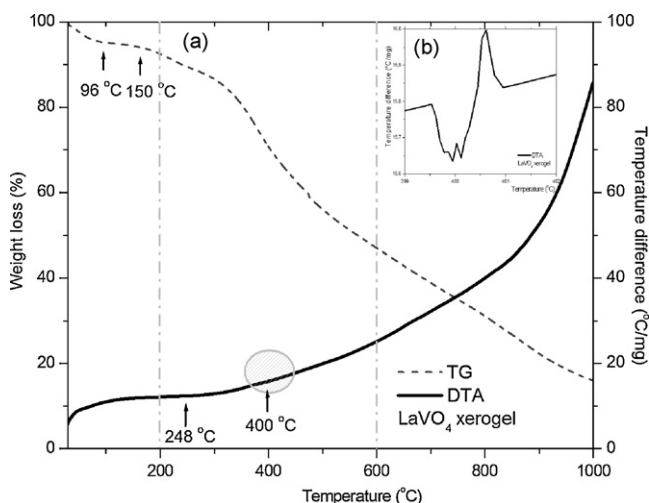


Fig. 4. DTA and TGA for powders of xerogel prepared by SGAP dried in Ar during 30 min in a microwave oven.

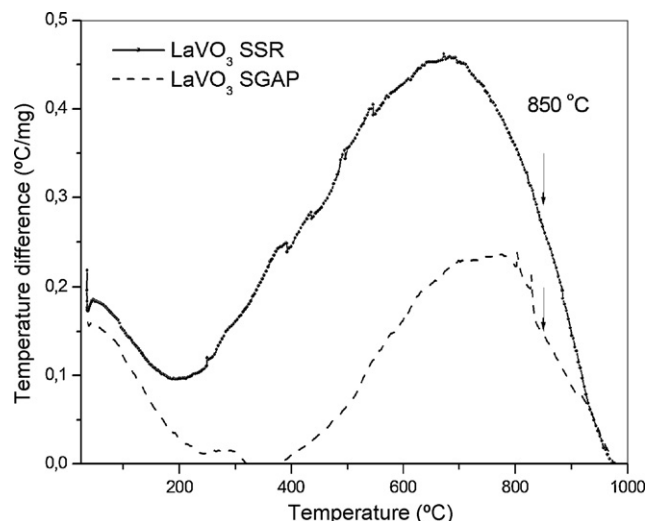


Fig. 5. DTA comparison for powders of m- $LaVO_4$  compound, prepared by SGAP and SSR. At  $850^\circ C$  one can observe the transformation of m- $LaVO_4$  compound into  $LaVO_3$  compound.

phase formation taking place at much lower temperatures. Unfortunately the exact nature of the interaction of the microwaves with the reactants during synthesis of materials is somewhat unclear and speculative [70].

In Fig. 5 we present the DTA evolution for nanopowders of m- $LaVO_4$  compound prepared by SGAP at  $400^\circ C$  during 12 h and powders of  $LaVO_4$  compound obtained at  $1400^\circ C$  at 12 h by SSR in order to determine the crystal transformation to  $LaVO_3$  compound. DTA results show that at  $850^\circ C$  the total transformation of m- $LaVO_4$  compound into  $LaVO_3$  compound for both samples. These results would indicate that  $850^\circ C$  is a useful temperature to establish the heat treatments to reduce the  $LaVO_4$  compound into  $LaVO_3$  compound.

### 4.3. X-ray powder diffraction

#### 4.3.1. SGAP

Fig. 6 shows the XRD pattern evolution from the nanocrystalline phase into the  $LaVO_4$  crystalline phase prepared by SGAP. Fig. 6(a–c)

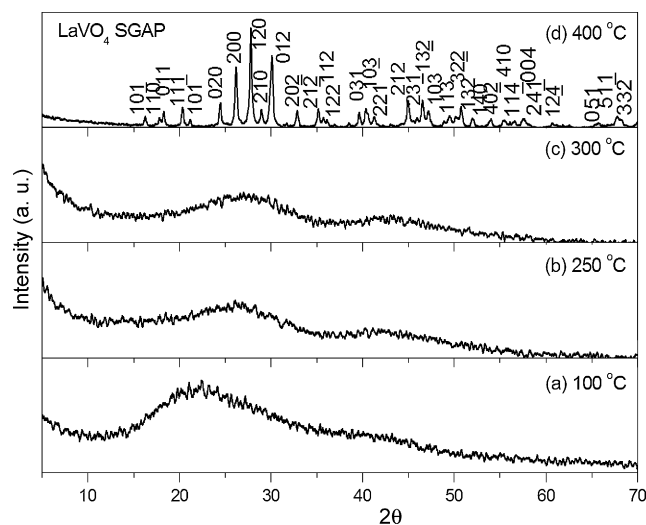
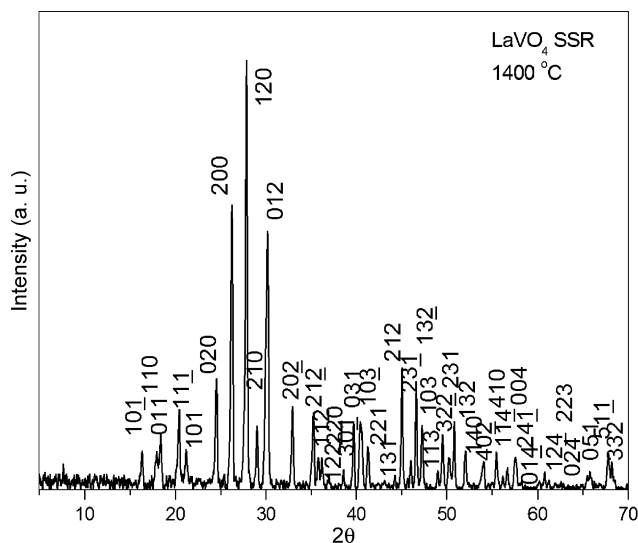


Fig. 6. XRD pattern evolution of  $LaVO_4$  compound, prepared by SGAP (a) amorphous phase of xerogel powders, (b and c) at  $250\text{--}300^\circ C$  is still amorphous and (d) at  $400^\circ C$  single phase pattern related to the m- $LaVO_4$  compound.



**Fig. 7.** XRD pattern of m-LaVO<sub>4</sub> compound, prepared by SSR kept at 1400 °C during 12 h.

shows a XRD pattern of milled powders of xerogel at 100 °C, 250 °C and 300 °C. These temperatures were maintained during 12 h. The patterns demonstrate the powders are still amorphous. Fig. 6(d) shows the XRD pattern of the powders kept at 400 °C during 12 h. This pattern shows the complete formation of the m-LaVO<sub>4</sub> compound. The size of nanocrystallites in m-LaVO<sub>4</sub> was calculated using Debye–Scherer formula and determined to lay in the range 23–37 nm. The Debye–Scherer formula is not always a reliable measure of particle size. Hence, other forms of characterization (AFM and TEM) were explored.

At this temperature the reflections are clearly defined, the single phase pattern shows reflections related to the m-LaVO<sub>4</sub> compound. This result is in agreement with the phase reported in the powder diffraction file PDF 50-0367 with monoclinic phase and P2<sub>1</sub>/n (No. 14) space group [71]. Oka et al. [7] reported that La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> always produced m-LaVO<sub>4</sub>.

#### 4.3.2. SSR

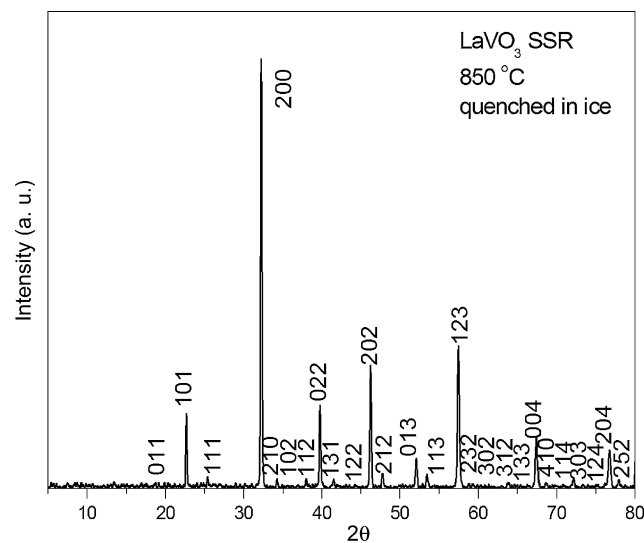
In Fig. 7 we present the XRD pattern of m-LaVO<sub>4</sub> powders prepared by SSR after 12 h of heat treatment at 1400 °C. The single phase pattern shows the reflections of the LaVO<sub>4</sub> compound. This result is in agreement with the phase reported in the PDF 50-0367 with monoclinic phase with P2<sub>1</sub>/n (No. 14) space group [71].

The widths of the reflections are narrower than the width of the reflection found in the SGAP sample. This means a larger particle size between 349 nm and 563 nm. We conclude here indicating that both LaVO<sub>4</sub> samples, obtained by different synthesis procedures crystallize in its thermodynamic state the monazite structure showing the same lattice parameters.

Fig. 8 shows the XRD patterns of powders obtained by SGAP and reduced with metallic Zr to obtain the LaVO<sub>3</sub> compound. The particle size determined lay in the range of 35–52 nm.

Fig. 9 shows the XRD for the powders prepared by SSR. The reflections found in these patterns are in agreement with the phase reported in PDF 89-1673 with an orthorhombic phase and Pnma (No. 62) space group [56]. The particle size determined lay in the range of 447–463 nm.

In both cases no other diffraction peaks were observed. The weak presence of ZrO<sub>2</sub> (less than 1%) indicates proper reduction yielding a high-quality product. These results were confirmed by energy dispersive X-rays (see Section 4.4.3).



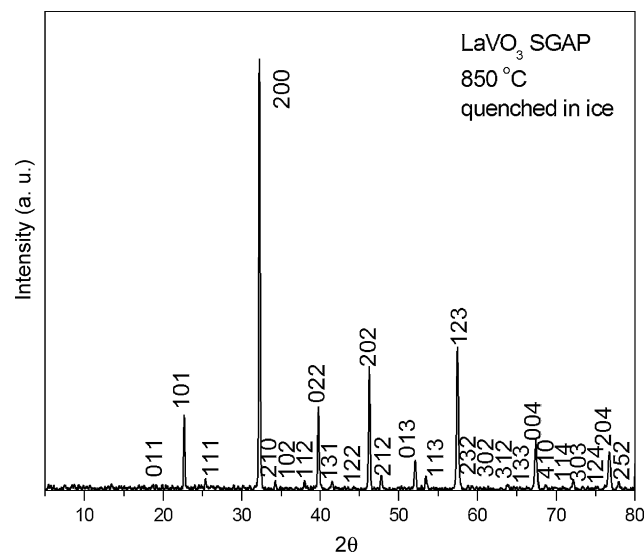
**Fig. 8.** XRD pattern of LaVO<sub>3</sub> compound prepared by SGAP. The sample was enclosed with a metallic Zr rod in vacuum. The heat treatment to reduce the sample was 850 °C during 15 days.

#### 4.4. Scanning electron microscopy

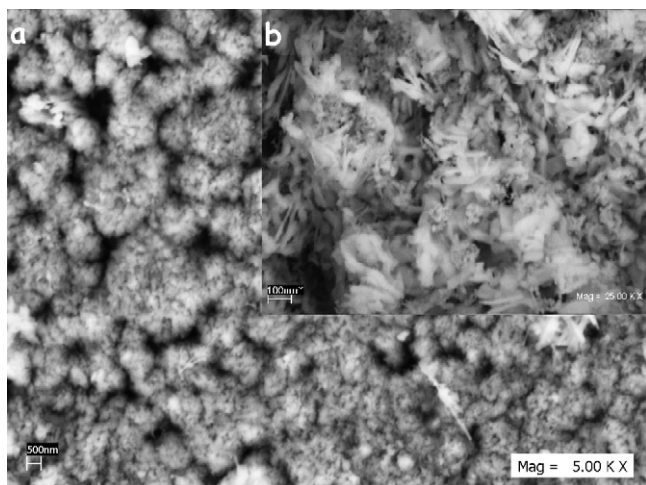
##### 4.4.1. SGAP

To continue with the study of m-LaVO<sub>4</sub> compound we investigate the change in the grain size distribution of samples prepared for both synthesis methods. The micrographs were taken at the surface of powders compacted into a pellet. Grain size and morphology of the sample prepared by both synthesis methods were studied by Carnoy 2.0 version software [72]. The grain size distributions curves allow a determination of the grain size average and its root mean square dispersion using the software Origin 6.0 [73].

We start this analysis with the sample prepared by SGAP. Fig. 10 shows the micrographs of LaVO<sub>4</sub> powders at the end of synthesis at 400 °C. We present a micrograph taken at 5.0k× in order to compare the morphology of sample prepared by SGAP with sample obtained by SSR (see Fig. 10(a)), but we show a micrograph (Fig. 10(b)) taken at 25.0k× to better define the grain shape at a nanometer range. It can be seen that the grain size is smaller with grain shape homoge-



**Fig. 9.** XRD pattern of LaVO<sub>3</sub> compound prepared by SSR. The sample was enclosed with a metallic Zr rod in vacuum. The heat treatment to reduce the sample was 850 °C during 15 days.



**Fig. 10.** SEM micrograph of surface of m-LaVO<sub>4</sub> compound at the end of synthesis at 400 °C during 12 h in air, prepared by SGAP.

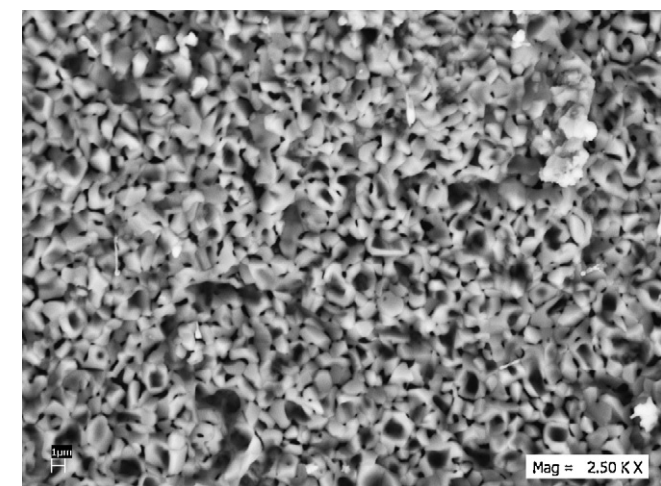
neous compared to the sample prepared by SSR presented below. The average size is  $123 \pm 13$  nm.

The morphology presented in this SEM micrograph shows needle-shaped grains. This means that the shape found in the gel (see Fig. 2) is maintained throughout the thermal treatments.

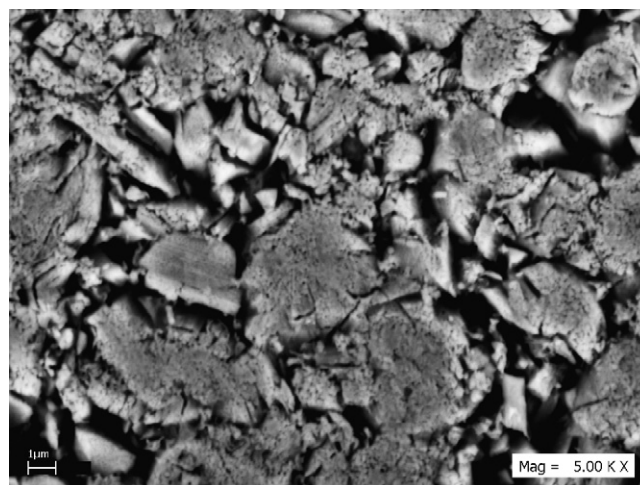
Fig. 11 shows the LaVO<sub>3</sub> micrograph on the surface pellet. The pellet was maintained at 850 °C during 15 days in vacuum using a metallic Zr rod as gatherer. One can observe a homogenous grain size distribution with regular shape as a result of the heat treatment. The average grain size is  $745 \pm 63$  nm. It was observed that the grain size shape changed with the transformations of m-LaVO<sub>4</sub> compound to LaVO<sub>3</sub> compound due to the change of crystal phase. This result is in agreement with XRD pattern. In this step one can corroborate the decrease of oxygen from O<sub>4</sub> to O<sub>3</sub> by EDX (see Section 4.4.3). The optimum temperature to achieve the reduction of the sample is 850 °C.

#### 4.4.2. SSR

Compared to samples obtained by SGPA we find in samples prepared by SSR differences in the morphology and grain size distribution at the end of final reaction temperature. The observed morphology presented in Fig. 12 shows considerable variations in sizes and grain shapes due to the presence of pores. The micrograph



**Fig. 11.** SEM micrograph on surface of LaVO<sub>3</sub> compound at the end of heat treatment at 850 °C during 15 days prepared by SGAP.



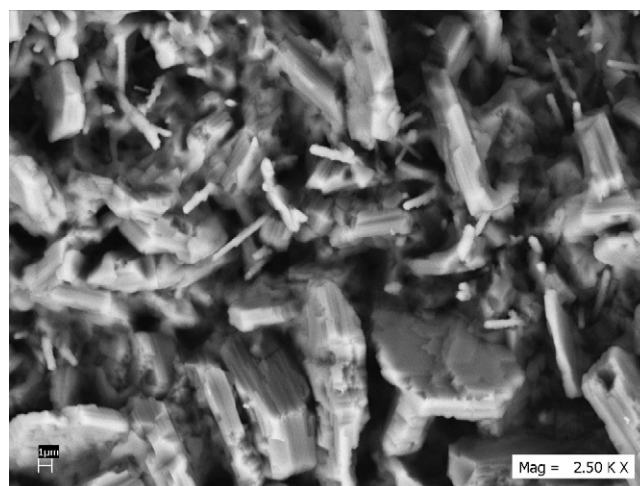
**Fig. 12.** SEM micrograph of surface of m-LaVO<sub>4</sub> compound at the end of synthesis at 1400 °C during 12 h in air prepared by SSR.

was taken at 5.0k $\times$  on the surface pellet of the m-LaVO<sub>4</sub> sample. We chose this magnification to better define the grains on a larger scale. The sample was heated to 1400 °C during 12 h in air in order to obtain the m-LaVO<sub>4</sub> compound. In contrast to the sample prepared by SGAP, this micrograph reveals that for the SSR sample the grain sizes are less homogeneous in shape and size. We determined an average grain size centered in  $2.17 \pm 0.71$   $\mu$ m.

Fig. 13 shows the micrograph of LaVO<sub>3</sub> compound obtained by SSR and maintained at 850 °C during 15 days in vacuum using a metallic Zr rod as gatherer. This heat treatment was chosen in order to keep the same temperature and time conditions of grain growth for both synthesis methods. Time was not sufficient to improve the grain growth as can be seen in this micrograph. The final grain size was  $3.15 \pm 0.50$   $\mu$ m. Also, one can observe a little improvement in the uniformity of the grain size distribution. The shapes of some grains are similar with the grains observed in Fig. 10 but at different size. These SEM results for both SSR and SGAP samples indicate that the optimum formation of high-purity fine grain size LaVO<sub>3</sub> compound is 850 °C.

#### 4.4.3. Energy dispersive X-rays

Global EDX results for m-LaVO<sub>4</sub> compound prepared by SGAP and SSR are presented in Table 2. EDX were taken on the surface



**Fig. 13.** SEM micrograph of surface of LaVO<sub>3</sub> compound into a pellet topology at 850 °C during 15 days prepared by SSR.



**Table 2**  
Global EDX of LaVO<sub>4</sub> compound.

Element	% measured	% expected
Sol-gel acrylamide		
La	14.25	15.00
V	15.31	15.00
O	69.94	70.00
Solid state reaction		
La	13.84	15.00
V	15.58	15.00
O	70.58	70.00

**Table 3**  
Global EDX of LaVO<sub>3</sub> compound.

Element	% measured	% expected
Sol-gel acrylamide		
La	18.16	20.00
V	18.46	20.00
O	63.38	60.00
Solid state reaction		
La	18.68	20.00
V	18.82	20.00
O	62.50	60.00

of each pellet. One finds higher oxygen concentration at the end of the synthesis in both samples. It is probably due to the oxygen absorption from the atmosphere.

Table 3 shows the global EDX results for LaVO<sub>3</sub> compound prepared by SGAP and SSR. The percentage concentrations of cations La and V in the LaVO<sub>3</sub> compound determined by this technique are in agreement with those obtained by stoichiometry analysis. This behaviour was observed for both samples. Limited evidence of Zr (0.23%) and Si (0.11%) presence was confirmed by this technique, even though these could not be detected by XRD.

#### 4.4.4. Transmission electron microscopy

An image from transmission electron microscopy study for LaVO<sub>3</sub> is shown in Fig. 14. It was indexed as the [101] zone axis with an orthorhombic Bravais lattice. The particle size by SGAP determined is 43 nm and SSR is 600 nm. This is in agreement with the XRD results. Respect to the morphology this results is in agreement with AFM and SEM results for sample prepared by SGPA. The obtained lattice parameters were:  $a = 5.5518 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.8480 \text{ \AA}$  and  $c = 5.5540 \text{ \AA}$  with a  $c/a$  ratio about 1.00. The planes and the angle between planes are shown in Table 4. The same results were found in the sample prepared by SSR.

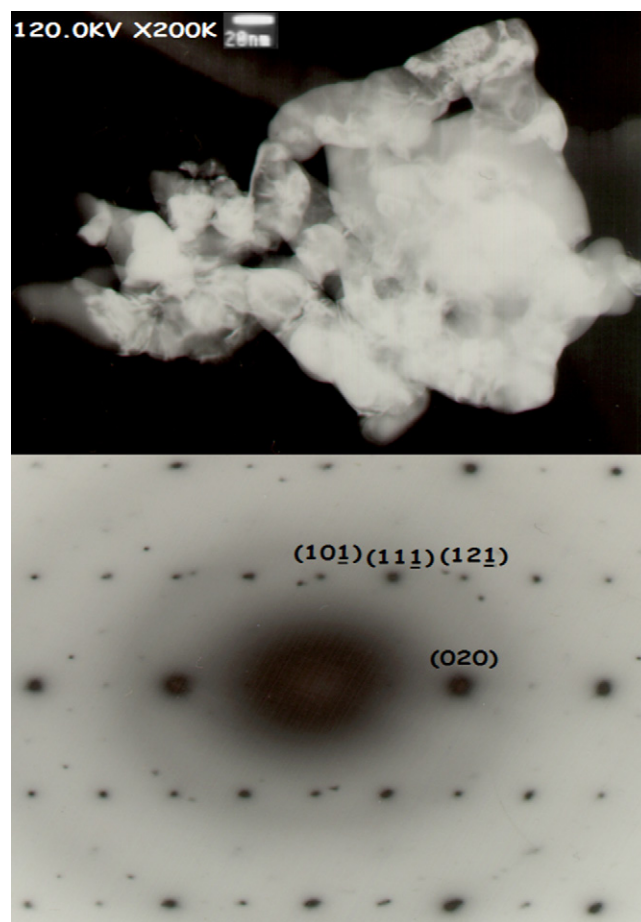
#### 4.4.5. Fourier transform infrared spectroscopy

The infrared spectra (Fig. 15) of xerogel, nanocrystal m-LaVO<sub>4</sub> compound and LaVO<sub>3</sub> compound show that three main changes occurred; the wave numbers of the absorptions lowered gradually; the band numbers and the bandwidths decreased gradually.

Since the V–O bond in amorphous state is not limited by crystal lattice, the V–O distance gets longer and it is non uniform, thus causing the band to broaden. There are bands in the 3680–2800 cm<sup>-1</sup>

**Table 4**  
Planes and angle between planes obtained in the TEM micrograph powders of LaVO<sub>3</sub> prepared by SGAP.

Plane	Plane	Angle between planes (°) ± 0.05
(101)	(111)	26.0
(020)	(111)	64.0
(020)	(121)	46.5
(020)	(101)	90.0

**Fig. 14.** TEM micrograph powders of LaVO<sub>3</sub> compound prepared by SGAP and indexed diffraction pattern of [101] zone axis.

and the 1800–1140 cm<sup>-1</sup> regions that correspond to C–H, C–O, O–H and nitrate stretching bond vibration [74–76]. The band in the region from 1015 cm<sup>-1</sup> to 1040 cm<sup>-1</sup> is the vibrational mode of isolated V=O bonds in vanadium pentaoxide [77]. The band centered at 822 cm<sup>-1</sup> can be attributed to  $\nu(\text{V–O–V})$  vibration polymeric vanadates [78].

The spectrum of the heat treatment m-LaVO<sub>4</sub> powders shows that the bands in the 3640–2990 cm<sup>-1</sup> and 1780–1150 cm<sup>-1</sup> regions remain and the other absorptions decrease when the LaVO<sub>4</sub> crystalline phase starts to form at 400 °C. The absorption band at 1385 cm<sup>-1</sup> is the bending mode of OH, which results from absorption of H<sub>2</sub>O on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> because the milled La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample has strong tendency to absorb moisture to form hydroxide during sample handling [79]. Also, one can observe how the absorption shoulder at 1025 cm<sup>-1</sup> is attributed to the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The peaks at 771, 804, 825, 859, 880 and 898 cm<sup>-1</sup> are attributed to the formation of LaVO<sub>4</sub> [79–82].

The spectrum obtained for LaVO<sub>3</sub> powders after the heat treatment of 850 °C shows the decrease of the broad band at lower wave numbers (below 2000 cm<sup>-1</sup>). This change in the V=O band length in the spectrum is attributed to the changing of coordination number of vanadium due to the formation of LaVO<sub>3</sub> compound. The pres-

**Table 5**  
Infrared shifts of rare earth vanadates in cm<sup>-1</sup> prepared by SGAP.

Composition	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{V=O})$
LaVO <sub>4</sub>	1030	804	771
LaVO <sub>3</sub>	1020	798	759

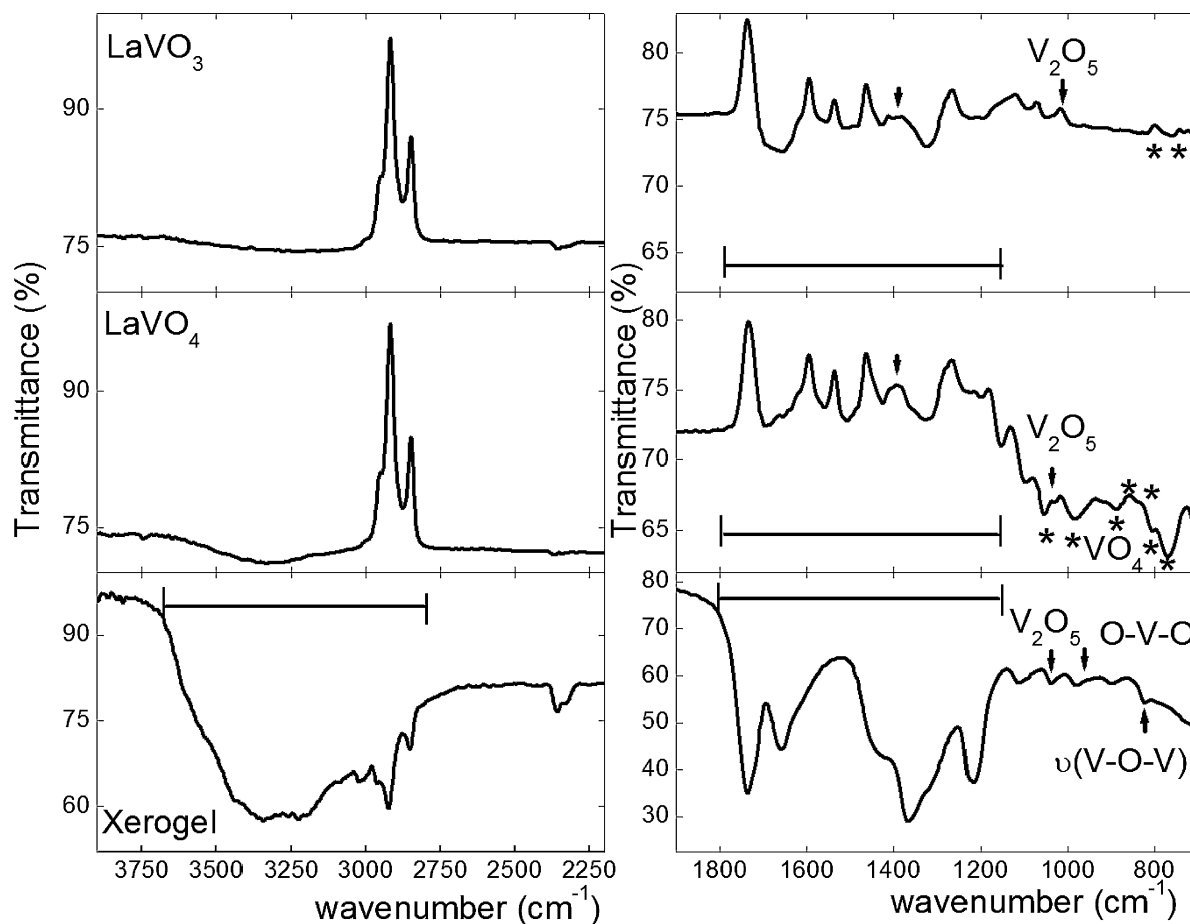


Fig. 15. FT-IR spectra of sample prepared by SGAP at xerogel 100 °C, powders of LaVO<sub>4</sub> compound at 400 °C, and powders of LaVO<sub>3</sub> compound after 850 °C.

ence of some weak bands located in the interval of 1100–1650 cm<sup>-1</sup> could be attributable to the absorptions of water and CO<sub>2</sub> from the atmosphere. Table 5 gives the absorption bands for rare earth vanadates.

## 5. Conclusions

In this work we contrast the production of LaVO<sub>3</sub> polycrystalline samples obtained by reduction of the m-LaVO<sub>4</sub> prepared by two different methods: sol-gel acrylamide polymerization (SGAP) and solid state reaction (SSR). The sample produced by SGAP shows the formation of m-LaVO<sub>4</sub> compound at 400 °C instead of 1400 °C for SSR. The crystal structure of both samples is however the same in both samples. The morphology of LaVO<sub>4</sub> compound prepared by SGAP reveals a homogeneous needle-shaped grains in the nanometer range instead of samples obtained by SSR. The morphology of m-LaVO<sub>4</sub> compound depends of EDTA molar ratio and pH value. The grain size uniformity follows in the nanometer scale up to the formation of LaVO<sub>3</sub> compound prepared by SGAP compared with the samples synthesized by SSR. XRD and TEM results for all samples are in agreement with the phase reported in the literature. The IR spectra show that from amorphous to nanocrystals the absorptions shift to lower wave numbers with degenerating and broadening due to size and crystal effects.

## Acknowledgments

Research is supported by grants UNAM-PAPIIT IN109308 and CONACYT U41007-F and 56764.

## References

- [1] H.C. Nguyen, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 52 (1) (1995) 324–334.
- [2] Y. Ren, A.A. Nugroho, A.A. Menovsky, J. Strempfer, U. Rütt, F. Iga, T. Takabatake, C.W. Kimball, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014107.
- [3] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 235901.
- [4] M. De Raychaudhuri, E. Pavarini, O.K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 126402.
- [5] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong, L. Zhu, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4689–4696.
- [6] K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki, *J. Cryst. Growth* 286 (2006) 288–293.
- [7] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 486–491.
- [8] J.W. Stouwdam, M. Raudsepp, F.C.J.M. Van Veggel, *Langmuir* 21 (2005) 7003–7008.
- [9] E.J. Baran, P.J.Z. Aymonino, *Anorg. Allg. Chem. Einzeldarst.* 383 (1971) 220 (Powders diffraction file JCPDS 25-427).
- [10] C.E. Rice, W. Robinson, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2232.
- [11] J. Bashir, M. Nasir Khan, *Mater. Lett.* 60 (2006) 470–473.
- [12] M.R.B. Andreetta, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, A.C. Hernades, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 117–122.
- [13] W. Fan, X. Song, S. Sun, X. Zhao, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 284–290.
- [14] I.V. Solovyev, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 054412.
- [15] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S.-W. Heong, H. Takagi, C.S. Oglesby, B. Batlogg, *J. Solid State Chem.* 106 (1993) 253–270.
- [16] R.T.A. Kahn, J. Bashir, N. Iqbal, M. Nasir Khan, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1737–1740.
- [17] H.C. Nguyen, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 24–35.
- [18] M. Onoda, H. Nasagawa, *Solid State Commun.* 99 (7) (1996) 487–491.
- [19] A. Masuno, T. Terashima, M. Takano, *Solid State Ionics* 172 (2004) 275–278.
- [20] A.V. Mahajan, D.C. Johnston, D.R. Torgeson, F. Borsa, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10966.
- [21] J. Kikuchi, H. Yasuoka, Y. Kokubo, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 3577–3580.
- [22] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, T. Asada, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 12742.
- [23] Y. Ren, T.T.M. Palstra, D.I. Khomskii, E. Pellegrini, A.A. Nugroho, A.A. Menovsky, G.A. Sawatzky, *Nat. London* 396 (1998) 441–444.
- [24] S. Miyasaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (9) (2002) 2086–2089.
- [25] G. Khalilullin, P. Horsch, A.M. Olés, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3879–3882.
- [26] L.T. Tung, M.R. Lees, G. Balakrishnan, D.M. Paul, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104404.
- [27] Z.M. Fang, Q. Hong, Z.H. Zhou, S.J. Dai, W.Z. Weng, H.L. Wan, *Catal. Lett.* 61 (1999) 39–44.
- [28] C.T. Au, W.D. Zhang, H.L. Wan, *Catal. Lett.* 37 (1996) 241–246.

- [29] P.N. Trikalitis, T.V. Bakas, A.C. Moukarita, A.T. Sdoukos, T. Angelidis, P.J. Pomonis, Appl. Catal. A: Gen. 167 (1998) 295–308.
- [30] K.-T. Li, Z.-H. Chi, Appl. Catal. A: Gen. 206 (2001) 197–203.
- [31] M. Ross, IEEE J. Quantum Elect. 11 (1975) 938.
- [32] L. Zhang, Z. Hu, Z. Lin, G. Wang, J. Cryst. Growth 260 (2004) 460–463.
- [33] L.H. Brixner, E. Abramson, J. Electrochem. Soc. 112 (1) (1965) 70–74.
- [34] B. Yan, X.-Q. Su, J. Alloys Compd. 431 (2007) 342–347.
- [35] W. Fan, Y. Bu, X. Song, S. Sun, X. Zhao, Cryst. Growth Des. 7 (11) (2007) 2361–2366.
- [36] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (6) (2007) J71–J74.
- [37] C.-J. Jia, L.-D. Sun, F. Luo, X.-C. Jiang, L.-H. Wei, C.-H. Yan, Appl. Phys. Lett. 84 (26) (2004) 5305–5307.
- [38] F.C. Palilla, A.K. Levine, M. Rinkevics, J. Electrochem. Soc. 112 (8) (1965) 776–779.
- [39] R.C. Ropp, J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. 115 (9) (1968) 940–945.
- [40] J. Liu, Q. Yao, Y. Li, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 173119.
- [41] A. Wold, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 1096.
- [42] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics Materials Properties Applications, Chapman and Hall, London, 1990.
- [43] A. Sin, P. Odier, Adv. Mater. 12 (9) (2000) 649–652.
- [44] A. Douy, P. Odier, Mater. Res. Bull. 24 (1992) 1119.
- [45] A. Sin, P. Odier, F. Weiss, M. Nuñez-Regueiro, Physica C 341–348 (2000) 2459–2460.
- [46] A. Douy, Inorg. Mater. 3 (7) (2001) 699–707.
- [47] A. Calleja, X. Casas, I.G. Serradilla, M. Segarra, A. Sin, P. Odier, F. Espiell, Physica C 372–376 (2002) 1115.
- [48] A. Sin, B. El Montaser, P. Odier, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 541–545.
- [49] G. Herrera, E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán, C. Flores, J. Sol–Gel Sci. Technol. 46 (2008) 1.
- [50] Y. Song, C.-W. Nan, J. Sol–Gel Sci. Technol. 44 (2007) 139–144.
- [51] S. Francis, L. Varshney, Radiat. Phys. Chem. 74 (2005) 310–316.
- [52] C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, I. Villaescusa, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 476–485.
- [53] I. Puigdomenech, Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden HYDRA and MEDUSA software download from <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
- [54] S.A. Brandán, A. Ben Altabef, E.L. Varetti, Spectrochim. Acta 51 (4) (1995) 669–675.
- [55] N. Logan, Pure Appl. Chem. 58 (8) (1986) 1147–1152.
- [56] H. Seim, H. Fjølvang, B.C. Hauback, Acta Chem. Scand. 52 (1998) 1301.
- [57] R. Pankajavalli, O.M. Sreedharan, Mater. Lett. 24 (1995) 247–251.
- [58] K. Kitayama, D. Zoshima, T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (3) (1983) 689–694.
- [59] O. Kubachewski, C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [60] R.B. Leane, WinSPM DPS ©version 2.00 JEOL Ltd., 1989–2002.
- [61] Universal Analysis 2000 ©version 4405 TA Instruments Waters LLC, 1998–2006.
- [62] Spectrum ©version 5.0.1 Perkin Elmer Instruments LLC, 2003.
- [63] K. Daimon, W. Min, Y. Hikichi, N. Wada, T. Matsubara, T. Ota, Chem. Soc. Jpn. 3 (2003) 455–458.
- [64] H. Wu, H. Xu, Q. Su, T. Chen, M. Wu, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1223.
- [65] J. Liu, Y. Li, J. Mater. Chem. 17 (2007) 1797–1803.
- [66] W. Fan, X. Song, Y. Bu, S. Sun, X. Zhao, J. Phys. Chem. B 110 (46) (2006) 23247–23254.
- [67] C. Jia, L. Sun, L. You, X. Jiang, F. Luo, Y. Pang, C. Yan, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3284–3290.
- [68] R.C. Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1st Student ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1988, B-76.
- [69] A.I. Fernández, A. Calleja, J.M. Chimenos, M.A. Fernández, X.G. Capdevila, M. Segarra, H. Xuriguera, F. Espiell, J. Sol–Gel Sci. Technol. 36 (2005) 11–17.
- [70] K.J. Rao, B. Vidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, Chem. Mater. 11 (4) (1999) 882–895.
- [71] A. Watanabe, National Inst. for Inorganic Materials, Tsukuba, Japan, 1999.
- [72] P. Schols, Carnoy ©version 2.0 Laboratory of Plant Systematics, Katholieke Universiteit Leuven, 2001.
- [73] Microcal Origin ©version 6.0 Microcal Software, Inc., 1991–1999.
- [74] K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, Análisis Instrumental, Pearson Educación, S.A., Madrid, 2001.
- [75] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2649–2654.
- [76] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H.J. Zhang, Y.C. Han, Chem. Mater. 14 (2002) 2224–2231.
- [77] R. Ceccato, G. Carturan, F. Decker, F. Artuso, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 1071–1074.
- [78] C.B. Rodella, R.W.A. Franco, C.J. Magon, J.P. Donoso, L.A.O. Nunes, M.J. Saeki, M.A. Aegerter, V. Sargentelli, A.O. Florentino, J. Sol–Gel Sci. Technol. 25 (2002) 83–88.
- [79] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, J. Alloys Compd. 427 (2007) 219–222.
- [80] E. Antic-Fidancev, J. Hölsa, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 6829–6843.
- [81] S. Varma, B.N. Wani, N.M. Gupta, Appl. Catal. A: Gen. 205 (2001) 295–304.
- [82] S. Varma, B.N. Wani, N.M. Gupta, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 2117–2127.



# Electronic structure of $d^0$ vanadates obtained by x-ray absorption and emission spectroscopies.

G. Herrera<sup>1\*</sup>, J. Jimenez-Mier<sup>2</sup>, E. Chavira<sup>3</sup>, A. Moewes<sup>4</sup>, R. Wilks<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-360,04510 México D. F., MEXICO.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-360, 04510 México D. F., MEXICO.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 70-360, 04510 México D. F., MEXICO.

<sup>4</sup>University of Saskatchewan, Department of Physics, 116 Science Place, Saskatoon, SK S7N 5E2, Canada.

## Abstract

We present experimental results for x-ray absorption at the  $L_{2,3}$ -edge of vanadium in  $V_2O_5$ ,  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  compounds and at the  $M_{4,5}$ -edge of lanthanum in  $LaVO_4$  compound. The data are interpreted in terms of the multiplet structure of the transition metal ion  $V^{5+}$  ( $d^0$ ) and rare earth ion  $La^{3+}$  ( $d^{f0}$ ). The data are compared with calculations in the free-ion approximation for  $La$  and including the effects of the  $D_{4h}$  ligand field and charge transfer for  $V$ . These calculations allow a direct interpretation of the absorption spectra. Good overall agreement between experiment and theory is found. We also show resonant x-ray emission (XES) data for these compounds obtained at the top of the  $L_2$  excitation.

## Introduction

X-Ray absorption spectroscopy (XAS) in the vicinity of the  $L_{2,3}$  edge of the transition metal and the  $M_{4,5}$  edge of the rare earth gives information about the unoccupied states of  $3d$  and  $4f$  symmetry that can be reached by electromagnetic excitation of  $2p_{1/2, 3/2}$  or  $3d_{3/2, 5/2}$  core electrons [1]. The  $2p$  hole in  $V$  is filled by x-ray emission (XES), which result in decay into the ground state of the system (elastic emission) or into excited states of the ground configuration (inelastic emission). XES thus provides information about the excited states of the ground configuration of the transition metal ion. The interpretation of XAS of the transition metal compounds is aided by ligand-field charge-transfer calculations [2].

The experiment took place at the soft x-ray end station of beamline 8.0.1 of the Advanced Light Source of Lawrence Berkeley National Laboratory. The  $V_2O_5$  was commercial powders (CERAC, 99.9 %).  $YVO_4$  and  $LaVO_4$  were prepared by solid state reaction (SSR) and sol-gel acrylamide polymerization [3].

## Results and Discussion

In Fig. 1 we present an example of a comparison between absorption spectrum (total electron yield, TEY) of  $YVO_4$  prepared by SSR and the results obtained by a calculation that includes a  $D_{4h}$  ligand field and charge transfer effects. The agreement between theory and experiment is also very good for all the other compounds.

In the calculation the ground state of the system is considered to be an admixture of a  $d^0$  and  $d^1 \underline{L}$  states, ( $\underline{L}$  represents a hole in the ligand). The observed weights of the  $d^0$  and  $d^1 \underline{L}$  configurations are 50% and 50% for  $V_2O_5$  compared to 75% and 25% for the vanadates.

In Fig. 1 we also show an emission spectrum for  $YVO_4$  (SSR) excited at (a). One observes a rather small feature due to elastic emission, an inelastic peak with a 7.4 eV energy loss and a broad peak that corresponds to normal decay into a non-resonantly produced  $2p_{3/2}$  hole. The energy loss found in the less ionic compound  $V_2O_5$  is 6.7 eV. These values are in good agreement with the calculation. Therefore the inelastic peak corresponds to transition into a charge transfer state in the ground configuration.

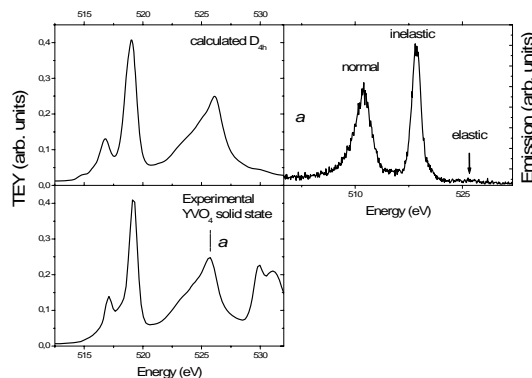


Fig 1. Comparison between experiment and theory for  $YVO_4$  prepared by SSR. Bottom left, TEY spectrum; Top left, charge transfer calculated absorption. Top right: emission spectrum for an excitation energy of 527 eV (a).

## References

1. A. Kotani *Eur. Phys. J. B* 2005 **47**, 3.
2. F. M. F. de Groot *Coordination Chemistry Reviews* 2005 **249**, 31.
3. G. Herrera E. Chavira, J. Jiménez-Mier, L. Baños, J. Guzmán, C. Flores, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008 in press.

\* Corresponding author: Fax: (0052) 55 56 16 12 51. Tel: (0052) 55 56 22 46 29. E-mail address: guillermo.herrera@nucleares.unam.mx