



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN
SISTEMAS SR3RU2O7-D CON ESTRUCTURA T”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. OLIVER MARTÍNEZ ANAYA

TUTOR
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. LAURO BUCIO GALINDO, INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2014



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Ciro Falcony Guajardo

Primer vocal: Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza

Segundo vocal: Dr. José Alvaro Chávez Carvayar

Tercer vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo

Secretario: Dr. Raúl Escamilla Guerrero

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser la institución que permitió que este proyecto se realizara.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado quien me alentó y ayudó en todo momento para la conclusión de este proyecto, así como por su amistad brindada.

A los miembros del Comité Tutoral Dr. Francisco Morales Leal por sus valiosas observaciones y sus acertados comentarios respecto al trabajo realizado y al Dr. Lauro Bucio Galindo quien me auxilió en todo el análisis cristalográfico realizado en este proyecto.

A los miembros del jurado para mi examen de grado Dr. Ciro Falcony Guajardo, Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza, Dr. José Alvaro Chávez Carvayar, Dr. Lauro Bucio Galindo y Dr. Raúl Escamilla Guerrero por todas las observaciones realizadas a la tesis y sus oportunas observaciones que permitieron que el trabajo mejorara notablemente.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y a todas las personas que en el laboran y apoyaron para la finalización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado a través de la beca con número de becario 195748.

TRABAJOS PUBLICADOS

Publicación en revista de circulación internacional

1. Synthesis and Cristal Structure of Oxygen-deficient Bilayer Ruthenate $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Oliver Martínez-Anaya, Jesús García-Valdés, Pablo de la Mora, Gustavo Tavizón. Australian *Journal of Chemistry* **67** (2014) 777-783.

Publicación en memorias de congresos.

Congresos internacionales.

1. Crystal structure and electronic properties of the oxygen deficient $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) ruthenate. Oliver Martínez-Anaya, Gustavo Tavizón, Pablo de la Mora, Roberto Escudero. March Meeting of the American Physical Society, Boston, Massachusetts, E.U.A. 2012.

Congresos nacionales.

1. Estudio cristalográfico de las fases reducidas $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$. Oliver Martínez Anaya, Gustavo Tavizón Alvarado. 44° Congreso Mexicano de Química, Puebla, Puebla, México, 2009.
2. Propiedades electrónicas de sistemas Ruddlesden-Popper reducidos, $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$. Oliver Martínez Anaya, Gustavo Tavizón Alvarado. 44° Congreso Mexicano de Química, Puebla, Puebla, México, 2009.
3. Estudio cristalográfico de los compuestos reducidos $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Oliver Martínez Anaya, Lauro Bucio Galindo, Gustavo Tavizón Alvarado. Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía. Villahermosa, Tabasco, México, 2014.

Este trabajo fue realizado en los laboratorios F-103 y F-104 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Contenido.

I.	Resumen.....	1
1.1.	Cristalografía de la perovskita.....	4
1.1.1.	Tamaño de iones.....	5
1.1.2.	Efecto Jahn-Teller.....	6
1.1.3.	Cambio de estequiometría.....	6
1.2.	Cupratos superconductores.....	10
1.3.	Estructura tipo Ruddlesden-Popper.....	16
1.4.	Rutenatos de Ruddlesden Popper.....	18
1.4.1.	Sr_2RuO_4	18
1.4.2.	$Sr_4Ru_3O_{10}$	20
1.4.3.	$Sr_3Ru_2O_7$	24
1.5.	Punto crítico cuántico.....	29
1.6.	Líquidos de Fermi.....	34
2.	Desarrollo experimental.....	36
2.1.	Síntesis.....	36
2.2.	Caracterización estructural.....	37
2.3.	Contenido de oxígeno.....	42
2.4.	Mediciones de transporte eléctrico.....	43
2.5.	Mediciones magnéticas.....	45
3.	Discusión de resultados.....	46
3.1.	Síntesis.....	46
3.2.	Análisis estructural.....	49
3.3.	Contenido de oxígeno.....	63
3.4.	Propiedades eléctricas.....	71
3.5.	Propiedades magnéticas.....	79
4.	Conclusiones.....	85

I. Resumen.

La familia de compuestos que presentan estructura tipo Ruddlesden-Popper (RP) presenta una gran variedad de propiedades que, en términos de los cationes (generalmente metales de transición) que se incorporan, pueden resultar “sintonizables” para las propiedades en cuestión, en función del número de subestructuras que en ellas se incorporen y de las especies químicas que se han incorporado. Por lo anterior es que recientemente se han realizado una gran cantidad de estudios sobre esta familia.

En particular, los rutenatos de estroncio con estructura RP presentan propiedades muy interesantes empezando con el hecho de que Sr_2RuO_4 presenta una fase superconductora no convencional.

El sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ha mostrado también una serie de propiedades electrónicas interesantes, como es la presencia de un punto crítico cuántico en el que se observa una transición de fase magnética a una temperatura de 0 K.

En este trabajo se estudia la síntesis de los compuestos $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ a partir de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, así como las propiedades estructurales y electrónicas que presentan como consecuencia del grado de deficiencia de átomos de oxígeno en la estructura.

Se lograron obtener 6 compuestos con diferente composición de oxígeno y se observó que todos ellos cristalizan en el mismo grupo espacial ($I4/mmm$). La pérdida de oxígeno se da principalmente en sitios axialmente coordinados a los átomos de rutenio.

Respecto a las propiedades de transporte se observó que la generación de vacancias de oxígeno no afecta significativamente las resistividades de los compuestos estudiados, mientras que las propiedades magnéticas muestran que los compuestos obtenidos presentan impurezas de SrRuO_3 y $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ con las que se asocia el comportamiento ferromagnético encontrado en las muestras.

I. Abstract.

The $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper structure is important due to the properties of the compounds that have adopted this structure. The change of cations in the A and B site (transition metals generally) is used to tune those properties. For those reasons, a huge amount of papers has been published around this structure.

Particularly, the strontium ruthenates with RP structure have very interesting properties. For example, the Sr_2RuO_4 member shows a non-conventional superconductivity. On the other hand, $Sr_3Ru_2O_7$ shows a quantum critical point with a phase transition at a 0 K temperature.

In this work we report the synthesis of $Sr_3Ru_2O_{7-\delta}$ compounds from the parent $Sr_3Ru_2O_7$ compound and the structural and electronic properties as a consequence of the oxygen removal from the original structure.

It was possible to obtain 6 different compounds with the same spatial group of $Sr_3Ru_2O_7$ (SG: $I4/mmm$). Structural analysis shows that the loss of oxygen occurs mainly in the sites where the oxygen is axially coordinated to ruthenium.

The electrical properties shows no considerable change as a function of the oxygen content, while the magnetic properties shows a ferromagnetic behavior due to the presence of $SrRuO_3$ and $Sr_4Ru_3O_{10}$ as impurities.

1. La estructura tipo perovskita.

Los materiales que adoptan la estructura tipo perovskita han llamado poderosamente la atención debido a su gran versatilidad, tanto desde el punto de vista cristalográfico como en sus propiedades físicas y aplicaciones tecnológicas que poseen (Booth et al., 1998; Grill & Brady, 1995; Peña & Fierro, 2001).

La estructura perovskita se considera como la estructura básica a partir de la cual se puede derivar un gran número de compuestos con propiedades muy atractivas si se piensa en las aplicaciones físicas y químicas.

La estructura tipo perovskita con fórmula ideal ABX_3 (generalmente $X = O$; $A, B =$ cationes) consta de una red tridimensional de octaedros BO_6 que comparten vértices con los demás octaedros de la red formando una estructura cúbica. Aunque esta estructura es intrínsecamente muy estable, en función de la identidad de los cationes A y B , y de los aniones X en la estructura, se pueden conseguir algunas variantes estructurales que se consideran distorsiones de la celda cúbica primitiva.

Existen 2 maneras de estudiar esta estructura que varían solamente en el origen de la celda unitaria. En la primera de ellas, el catión A se encuentra en el centro del cubo coordinado a 12 átomos de O y los octaedros BO_6 se encuentran centrados en cada uno de los vértices; la otra manera de explicar la estructura es colocando al catión A en cada uno de los vértices y los octaedros BO_6 al centro de la celda unitaria (figura 1).

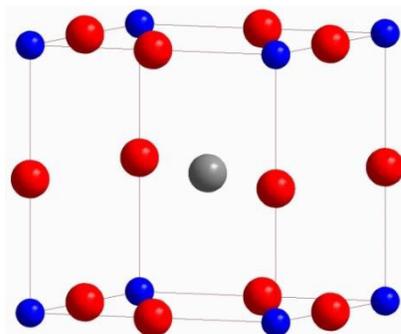


Figura 1. Estructura perovskita. La esfera gris representa al átomo A, azules a átomos B y rojas a oxígenos.

En un inicio, el nombre perovskita refería al compuesto CaTiO_3 , sin embargo, en la actualidad sirve para nombrar a toda la serie de compuestos que adoptan la estructura mencionada. Existe una infinidad de combinaciones para los cationes A y B que se clasifican de acuerdo a su estado de oxidación, así, podemos mencionar compuestos tales como KNbO_3 (Yamazoe, Kawawaki, Shibata, Kato, & Wada, 2011), en los que los cationes K y Nb presentan estados de oxidación I y V respectivamente; CaFeO_3 (Kanamaru et al., 1970) con estados de oxidación Ce-II y Fe-IV o incluso LaCoO_3 (Li, Yu, Chen, Pan, & Xin, 2002) en el que tanto el catión La como el catión Co presentan estados de oxidación III.

Además de los óxidos metálicos, existen compuestos en los que el anión puede ser flúor, azufre, etc. Sin embargo, en este trabajo nos enfocamos solamente a los óxidos metálicos que adoptan estructuras relacionadas con las perovskitas.

Cabe mencionar que la perovskita ideal es poco común, e incluso el compuesto CaTiO_3 (Ali & Yashima, 2005) presenta pequeñas distorsiones, entre los escasos compuestos que adoptan una estructura ideal están CaRbF_3 y SrTiO_3 .

Uno de los primeros trabajos en los que se estudia la distorsión de esta estructura lo realizó Goldschmidt (Goldschmidt, 1926) quien desarrolló un modelo geométrico para predecir las distorsiones de la perovskita.

1.1. Cristalografía de la perovskita.

De manera ideal, la estructura perovskita se puede ver como un empaquetamiento cúbico compacto (ccp) formado por los cationes A y los aniones O, mientras que los cationes B se encuentran en los huecos octaédricos formados por los átomos de oxígenos, de acuerdo con la simetría del grupo espacial $Pm-3m$.

En este grupo espacial, el catión A ocupa un sitio cristalográfico $1b$ con coordenadas cristalográficas $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, el catión B se aloja en un sitio $1a$ con coordenadas $(0, 0, 0)$ y el oxígeno se encuentra en una posición $3d$ con coordenadas $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la mayoría de los compuestos que adoptan esta estructura presentan desviaciones respecto a la estructura ideal. Los principales motivos por los que se presentan estas distorsiones son: 1) relación de radios entre los iones, 2) variación en los enlaces BO debido al efecto Jahn-Teller y 3) variaciones en la estequiometría.

1.1.1. Tamaño de iones.

En la estructura ideal, el parámetro de red a está relacionado con los radios iónicos de acuerdo con

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

El cociente de estas dos expresiones se conoce como el factor de tolerancia de Goldschmidt y nos permite estimar el tipo de distorsión

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{d_{AO}}{\sqrt{2}(d_{BO})}$$

Si el valor de $t = 1$ no habrá distorsiones, como en el caso de SrTiO_3 . Si el catión A es pequeño, entonces el factor de tolerancia t será menor a 1 y cuando sea menor a 0.89, el compuesto se desviará de la estructura ideal al rotar el octaedro BO_6 para compensar la diferencia de radios, dando lugar a compuestos que adoptan un grupo espacial ortorrómbico ($Pnma$ o $Pbnm$), que es del doble del tamaño de la celda ideal. Otra posible distorsión da lugar a una estructura romboedral con grupo espacial $R3c$. Cuando $t < 0.8$ ya no es estable la fase perovskita y los compuestos generalmente adoptan la estructura tipo ilmenita.

Por otro lado, cuando $t > 1$, ya sea debido a un catión A grande o a un catión B pequeño se presentarán distorsiones hexagonales adoptando un grupo espacial $P6_3cm$, como el caso de BaNiO_3 (Takeda, Kanamura, Shimada, & Koizumi, 1976). En este caso, el

empaquetamiento compacto es hexagonal, a diferencia de la forma ideal que es ccp, dando lugar a octaedros que comparten caras.

1.1.2. Efecto Jahn-Teller.

En algunas perovskitas la distorsión que se presenta se debe a la presencia del efecto Jahn-Teller en los iones (Cu^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} o Co^{3+}) de la posición con coordinación octaédrica (cation B). El acoplamiento Jahn-Teller genera una distorsión en los octaedros BO_6 , en los que generalmente 2 de las distancias B-O aumentan, mientras que las 4 distancias restantes disminuyen su tamaño generando una disminución en la simetría del compuesto y como resultado de esta variación en las distancias de enlace, se genera una estabilización energética debido a la pérdida de degeneración de los orbitales moleculares. También es posible el caso contrario, en el que dos de las distancias disminuyan, mientras que las otras cuatro aumenten, sin embargo la estabilización debida a este proceso es menor que la descrita anteriormente (Lufaso & Woodward, 2004).

1.1.3. Cambio de estequiometría.

A partir de la perovskita se pueden obtener diferentes fases relacionadas con ésta, cambiando la estequiometría del compuesto. La figura 2 muestra las posibles fases que se pueden obtener al cambiar la estequiometría de ella, ABO_3 .

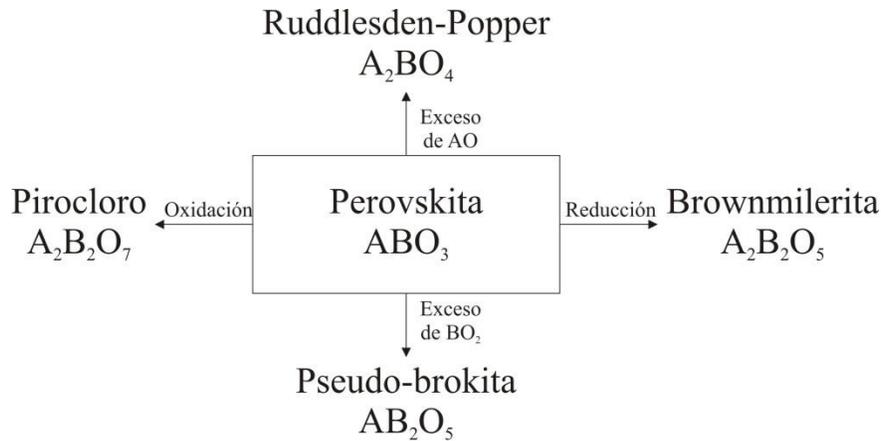


Figura 2. Fases derivadas de la estructura tipo perovskita.

Un ejemplo interesante de cambio de estequiometría de oxígeno que se puede obtener al reducir la perovskita estequiométrica ABO_3 , es la familia de compuestos $SrFeO_{3-x}$ que en el caso límite en el que $x = 0.5$ lleva a la estructura tipo Brownmillerita. Cuando el valor de x es menor a 0.5, es posible obtener fases estables, particularmente $SrFeO_{2.875}$ y $SrFeO_{2.75}$ (Tassel & Kageyama, 2012).

El caso contrario, es decir, perovskitas que presenten exceso de oxígeno es poco común, ya que incorporar oxígeno en los huecos intersticiales no es termodinámicamente favorecido. Sin embargo, existen compuestos capaces de ser oxidados, como el caso de $LaMnO_{3+x}$ y $Ba_{1-x}La_xTiO_{3+x/2}$. De ellos, el más ampliamente estudiado es la manganita de lantano, en la que se ha observado que el exceso de oxígeno se aloja en los sitios correspondientes a los cationes A y B, siendo la composición de este compuesto $La_{0.94}\square_{0.06}Mn_{0.98}\square_{0.02}O_3$, en donde \square representa vacancias de La y Mn (Markovich, Rozenberg, Gorodetsky, Greenblatt, & McCarroll, 2001).

Cuando el cambio de estequiometría es tanto del catión A como del oxígeno, se pueden obtener familias de compuestos que se conocen como perovskitas laminares, como son las fases de Dion-Jacobson, Aurivillius y Ruddlesden-Popper.

Estas fases se pueden explicar por un apilamiento de n capas tipo perovskita a lo largo del eje c , intercaladas con algún catión o cationes dependiendo de la fase que se trate.

La familia $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ o $A'_2[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ fue denominada como Ruddlesden-Popper, tras la descripción de las estructuras de $Sr_3Ti_2O_7$ ($n = 2$) y de $Sr_4Ti_3O_{10}$ ($n = 3$) por S. N. Ruddlesden y P. Popper (Ruddlesden & Popper, 1957, 1958), a pesar de que ya se conocían muchas estructuras para el sistema con $n = 1$. Esta familia de compuesto se puede considerar como un intercrecimiento de n capas perovskitas ABO_3 con una capa con estructura sal de roca, y nuevamente n capas perovskita desplazadas $\frac{1}{2}a$ y $\frac{1}{2}b$ en relación a la primera, quedando entonces como $(ABO_3)_n(AO)(ABO_3)_{n/2}(AO)(ABO_3)_n\dots$

Otra posible estructura laminar derivada de la perovskita presenta fórmula general $A'[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ y se le conoce como estructura del tipo Dion-Jacobson, a partir del estudio de las fases $M'M''_2Nb_3O_{10}$ por el grupo de trabajo de M. Dion y por la descripción de las propiedades de intercambio iónico e intercalación en estos mismos compuestos realizada por A. J. Jacobson y colaboradores (Dion, Ganne, & Tournoux, 1981; Jacobson, Johnson, & Lewandowski, 1985; Uma & Gopalakrishnan, 1993). En este caso, al igual que en las fases RP, existen n capas perovskitas mediadas por una capa de cationes A. Este tipo de estructuras, en las que la concentración de cationes entre las capas perovskitas es muy baja, favorece la intercalación de iones dentro de la estructura y da lugar a procesos de intercambio iónico así como a conducción iónica, a diferencia de las fases de Ruddlesden-Popper; aunque recientemente en las fases de RP, se han encontrado un gran número de composiciones que son susceptibles de presentar intercambio de cationes y aun intercalar moléculas de tamaño apreciable (Suzuki, Notsu, Takeda, Sugimoto, & Sugahara, 2003; Wang et al., 2012).

Finalmente, la familia $BiA_{n-1}B_nO_{3n+3}$ también es una estructura laminar derivada de la perovskita y fue descrita por B. Aurivillius en el año de 1949 y a partir de entonces se conoce como estructura tipo Aurivillius (Aurivillius, 1949). Al igual que las dos estructuras tipo descritas anteriormente, en ésta se tienen n capas tipo perovskita mediadas por una capa del tipo $(Bi_2O_2)^{2+}$, de manera que otra posible formulación para estas estructuras es: $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, la figura 3 muestra la celda unitaria de la estructuras Dion-Jacobson y Aurivillius, en donde se puede observar la intercapa formada por átomos A en la primera de ellas y Bi_2O_2 en la fase Aurivillius.

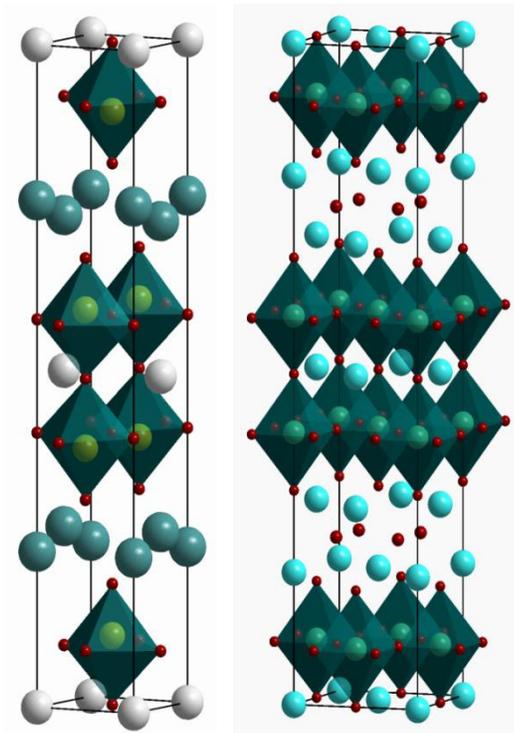


Figura 3. Estructura Dion-Jacobson y Aurivillius. Las esferas grises corresponden al catión A, las esferas verdes que separan las capas perovskitas corresponden al catión A' mientras que dentro de los octaedros se encuentra el catión B. En la estructura Aurivillius, las esferas azules representan átomos de bismuto.

Como se puede ver, todas ellas tienen en común el bloque $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, por lo que existe una gran cantidad de trabajos que describen reacciones topoquímicas (intercambio iónico, intercalación, condensación, deshidratación, etc.) que permiten la conversión entre estos tres tipos de estructuras laminares (Schaak & Mallouk, 2002).

Entre estas familias, las fases tipo RP han sido ampliamente estudiadas debido a que algunos compuestos superconductores pueden ser explicados a partir de esta estructura, tal y como lo describe Santoro, A. y colaboradores (Santoro, Beech, Marezio, & Cava, 1988). A continuación se menciona brevemente algunos de ellos.

1.2. Cupratos superconductores.

En esta sección se aborda brevemente la descripción de algunos cupratos superconductores, en los que se analiza la estructura cristalina que adoptan, así como las principales propiedades electrónicas que presentan.

Desde el descubrimiento del primer compuesto superconductor a base de cobre (J Bednorz, 1987; JG Bednorz & Müller, 1986) hasta la fecha, se han estudiado un gran número de materiales que presentan este fenómeno. Dentro de la familia de los cupratos superconductores de alta temperatura (HTSC, High Temperature Superconductor) se han encontrado ciertas características estructurales similares en todos ellos, así como una relación entre las propiedades superconductoras y el contenido de oxígeno y, por ende, con el estado de oxidación de los átomos presentes en cada uno de los compuestos (C N R Rao & Ganguli, 1995).

La característica estructural más evidente en estos compuestos refiere a que todos ellos presentan un arreglo bidimensional de cobre y oxígeno. El compuesto más simple entre ellos presenta una fórmula química $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$. En la figura 4 se pueden observar las capas bidimensionales CuO_2 , estas capas se encuentran separadas entre sí por un átomo de (Ca,Sr) . A partir de este sistema se pueden entender muchas de las estructuras más complejas de los HTSC, por ejemplo, el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ se puede derivar mediante la

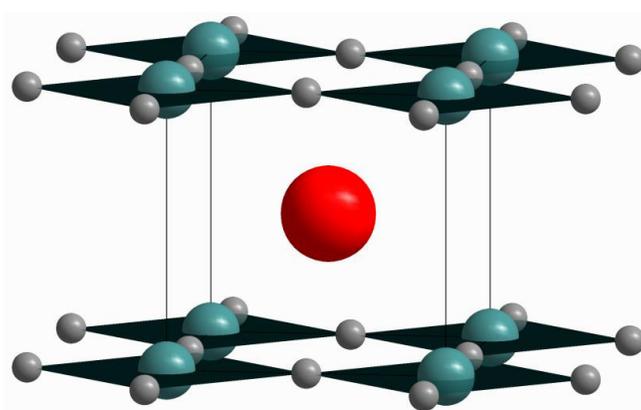
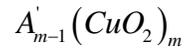


Figura 4. $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$. Las esferas grises corresponden a oxígeno, las esferas azules a cobre y la esfera roja a calcio y/o estroncio. Se puede apreciar la subestructura bidimensional CuO_2 .

combinación de una capa CaCuO_2 seguida de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_6$, mientras que si se intercalan 2 capas del sistema CaCuO_2 , se obtiene el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

John Goodenough (J B Goodenough, 1990) ha propuesto una manera de describir a los cupratos superconductores, dependiendo del tipo de capas a analizar, de acuerdo a



En la primera fórmula se resalta la presencia de las capas CuO_2 activas en el proceso superconductor, mientras que la siguiente fórmula muestra las capas inactivas AO y Φ representa una capa con concentración variable de oxígeno (J B Goodenough, 1990). Como ejemplos sencillos de estas estructuras podemos mencionar a La_2CuO_4 y Nd_2CuO_4 , ambos con un comportamiento semiconductor que es precedido por un estado antiferromagnético. El primero de ellos se ha clasificado como un superconductor tipo p , mientras que Nd_2CuO_4 fue el primer compuesto descrito como un superconductor tipo n (Tokura, Takagi, & Uchida, 1989).

Aquí se observa otra característica de los materiales superconductores, estos se han clasificado en función del tipo de portadores de carga que presentan. Cuando los portadores de carga son tipo n , se ha observado que la temperatura de transición se encuentra alrededor de 40-60 K, mientras que para aquellos con portadores de carga tipo p , la temperatura se encuentra entre 95-110 K, sin embargo, parece ser que la superconductividad en los sistemas en los que se dopa con huecos electrónicos se debe a la presencia de fases con portadores de carga tipo n (Shaked et al., 1995).

La obtención de compuestos superconductores tipo n en estos cupratos se puede lograr sustituyendo elementos donadores de electrones (dopaje con Ce^{2+} o Th^{4+} en sitios de Ln^{3+}), mediante la sustitución de iones O^{2-} por átomos de F^- o mediante la sustitución de átomos de Cu^{2+} (Ga^{3+} o In^{3+}).

Los materiales superconductores tipo p de esta familia de cupratos se pueden obtener mediante la sustitución de un catión monovalente en sitios ocupados por Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , etc. o incluso en sitios ocupados por cationes trivalentes Ln^{3+} .

Cuando la familia de compuestos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, La}$; $\text{M} = \text{Ce, Sr}$) se dopa con un metal divalente o monovalente, se generan huecos electrónicos en los planos CuO_2 y el comportamiento cambia de ser un aislante con ordenamiento antiferromagnético por debajo de los 300 K a presentar un comportamiento metálico en el que el ordenamiento antiferromagnético desaparece. Cuando $x = 0.15$ (catión divalente) se presenta la mayor temperatura crítica alrededor de los 40 K (Naito, Sato, & Yamamoto, 1997). Si por el contrario, el material se dopa con Ce^{4+} o Th^{4+} , se introducen electrones en los planos CuO_2 y se observa un transición metal-aislante, en este caso la mayor T_c se presenta cuando $x = 0.15$ aproximadamente ($T_c \approx 24$ K), desapareciendo poco antes de $x = 0.2$ (Armitage, Fournier, & Greene, 2010). Por encima de este valor, el sistema presenta un carácter metálico más pronunciado, pero no se observa transición a una fase superconductora, como se muestra en la figura 5.

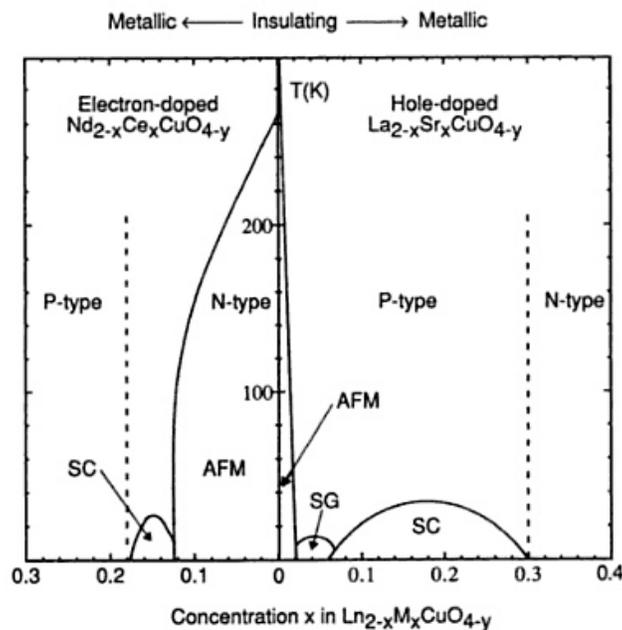


Figura 5. Diagrama de fases para $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$. AFM = fase antiferromagnética; SG = fase de vidrio de espín y SC = fase superconductora. Tomada de (Armitage et al., 2010).

Adicionalmente, se ha observado que el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ adopta una estructura tipo perovskita (estructura T) en la que el cobre se encuentra en coordinación octaédrica, mientras que el compuesto dopado con Ce^{4+} , $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ presenta una estructura tipo T', en donde el cobre se encuentra en una coordinación cuadrada sin oxígenos axialmente coordinados a éste. Existe además otra estructura conocida como T*, que consiste en apilamientos alternados de las estructuras T y T' (C. N. R. Rao & Ganguli, 1995).

Las capas que se encuentran entre los planos CuO_2 adoptan una subestructura tipo sal de roca para la estructura T y tipo fluorita en la estructura T', como se muestra en la figura 6 (Naito, Tsukada, Greibe, & Sato, 2002).

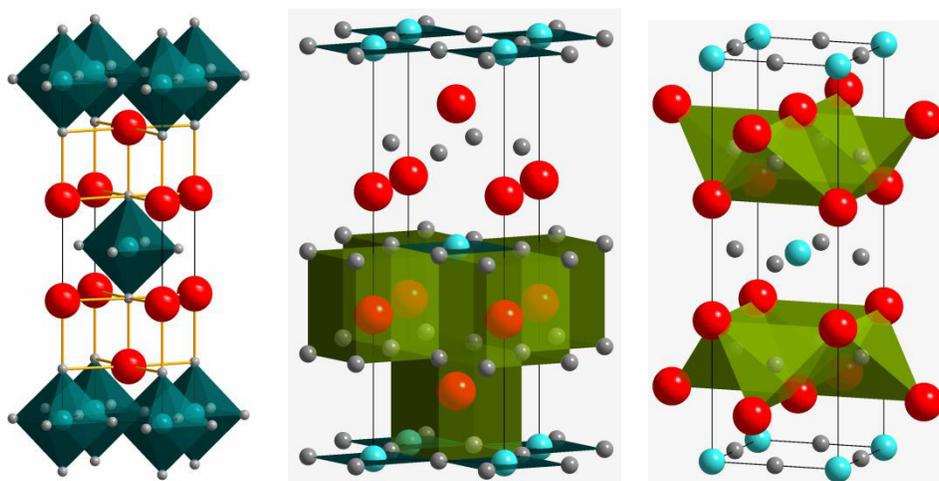


Figura 6. Estructura tipo T y T' para La_2CuO_4 y Nd_2CuO_4 . La figura de la izquierda corresponde a la estructura T, en la que el cobre se encuentra en coordinación octaédrica. La figura central y derecha corresponden a la estructura T', donde se muestra la coordinación cuadrada para cobre, cúbica para neodimio y tetraédrica para oxígeno.

Se ha mencionado que la estructura T solamente puede ser dopada con huecos electrónicos dando lugar a superconductividad tipo p (J.B. Goodenough & Manthiram, 1990), como el caso de $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ que presenta una $T_c = 37 \text{ K}$ (R. Cava, van Dover, Batlogg, & Rietman, 1987), mientras que la estructura T' da lugar a superconductividad tipo n (J.B. Goodenough & Manthiram, 1990).

Al igual que para la estructura tipo perovskita, Bringley et al. (Bringley, Trail, & Scott, 1990) y Manthiram et al. (Manthiram & Goodenough, 1990) han propuesto un factor de tolerancia para estas estructuras, el cual se calcula como

$$t = \frac{r_i(Ln^{3+}) + r_i(O^{2-})}{\sqrt{2} \cdot (r_i(Cu^{2+}) + r_i(O^{2-}))}$$

donde $r_i(La^{3+})$, $r_i(Cu^{2+})$ y $r_i(O^{2-})$ son los radios iónicos reportados por Shannon (Shannon, 1976).

Bringley ha encontrado que la fase T es estable cuando dicho factor se encuentra entre $0.87 \leq t \leq 0.99$, mientras que cuando este factor se encuentra entre $0.83 \leq t \leq 0.86$ se presenta la estructura T' y por debajo de $t < 0.83$ ya no se obtiene ninguna de ellas. El valor en el que se observa la transición de la fase, de T a la fase T' es de $t = 0.865$. La formación de la fase T* se da en un intervalo muy reducido, solamente cuando $t \approx 0.86$. Las tabla 1, 2 y 3 muestran los parámetros cristalinicos para cada una de estas estructuras.

Tabla 1. Posiciones cristalográficas para A_2BO_4 , estructura tipo T (G.E. $I4/mmm$).

Átomo	Sitio	x	y	Z
A	4e	0	0	0.357
B	2a	0	0	0
O	4e	0	0	0.165
O	4c	0	0.5	0

Tabla 2. Posiciones cristalográficas para A_2BO_4 , estructura tipo T' (G.E. $I4/mmm$).

Átomo	Sitio	X	y	Z
A	4e	0	0	0.3513
B	2a	0	0	0
O	4c	0	0.5	0
O	4d	0	0.5	0.25

Tabla 3. Posiciones cristalográficas para A_2BO_4 , estructura tipo T* (G.E. $P4/mmm$).

Átomo	Sitio	x	y	z
A1	2c	0.25	0.25	0.389
A2	2c	0.25	0.25	0.103
B	2c	0.25	0.25	.749
O1	4f	0.75	0.25	0.237
O2	8j	0.295	0.295	0.571
O3	2a	0.75	0.25	0

Estas estructuras se han encontrado para sistemas que no presentan superconductividad, de hecho, las fases Ruddlesden-Popper con $n = 1$ corresponden a la estructura tipo T, mientras que para valores superiores de n , si bien la estructura no es exactamente la tipo T, en la que se tiene una capa MO en donde el átomo M se encuentra en coordinación octaédrica, seguida de una capa tipo sal de roca, se puede entender de una manera muy similar, en la que existen n capas MO seguida de una capa tipo sal de roca.

Poltavets y colaboradores han reportado la obtención de lo que llaman una estructura T' doble ($La_3Ni_2O_6$), a partir de la estructura T ($La_3Ni_2O_7$) mediante la reducción del sistema (al parecer, directamente sobre níquel) con hidruro de calcio (Poltavets, Lokshin, Dikmen, et al., 2006). A diferencia de lo que se describió anteriormente, en donde la transición entre las fases T y T' no afecta la estequiometría del sistema, en este compuesto la transición a la fase T' provoca la pérdida de un átomo de oxígeno por unidad fórmula.

En este trabajo se estudia el sistema $Sr_3Ru_2O_7$ (estructura T), el cual es muy parecido al niquelato de lantano reportado por Poltavets, por lo que a continuación se describe brevemente la cristalografía que presenta, así como las propiedades eléctricas y magnéticas que se han reportado.

1.3. Estructura tipo Ruddlesden-Popper.

Las fases tipo Ruddlesden-Popper deben su nombre a S. N. Ruddlesden y P. Popper (Ruddlesden & Popper, 1957, 1958) quienes estudiaron compuestos del tipo K_2NiF_4 y $Sr_3Ti_2O_7$.

Las fases RP pueden ser descritas mediante alguna de las siguientes formulas generales $A'_{n-1}A_2B_nO_{3n+1}$, $AO(ABO_3)_n$ ó $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ en donde A, A' y B son cationes y n representa el número de capas tipo perovskita apiladas a lo largo del eje c. Esta estructura se puede describir mediante un apilamiento de n capas perovskitas a lo largo del eje c alternadas con una capa tipo sal de roca entre ellas. Otra forma de visualizar esta estructura es a partir de la estructura perovskita ideal y realizando cada n capas, un desplazamiento de $\frac{1}{2}$ de a y $\frac{1}{2}$ de b.

En el caso de los compuestos con $n = 1$, el catión A se encuentra coordinado con 9 átomos de oxígeno y se encuentra entre la capa tipo perovskita y la capa tipo sal de roca, mientras que el catión A' no se presenta en esta estructura. En el caso de $n = 2$ o superiores, el catión A' se encuentra entre los octaedros BO_6 coordinado con 12 oxígenos.

Desde el punto de vista cristalográfico, las fases RP adoptan un grupo espacial $I4/mmm$, en la tabla 4 se muestran los datos cristalográficos para las fases con $n = 1, 2, 3$ y ∞ . La figura 7 muestra la celda unitaria para cada una de estas estructuras.

El número de capas de perovskita apiladas en el eje c es un factor muy importante para las propiedades que presentan los compuestos RP, cuando $n = 1$, el compuesto tiene un comportamiento principalmente "bidimensional" (2D) mientras que cuando $n = \infty$ se observa un comportamiento tridimensional (3D); mientras que para compuestos con $n = 2$, el comportamiento se vuelve mucho más complejo y generalmente es descrito como "cuasi-bidimensional" (cuasi-2D).

Tabla 4. Posiciones cristalográficas para las fases RP con $n = 1, 2, 3$ e ∞ .

Átomo	A_2BO_4	$A_3B_2O_7$	$A_4B_3O_{10}$	ABO_3
A1	(0, 0, 0.35)	(0, 0, 0.5)	(0, 0, 0.57)	(0, 0, 0)
A2	-----	(0, 0, 0.68)	(0, 0, 0.7)	-----
B1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0.09)	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)
B2	-----	-----	(0, 0, 0.14)	-----
O1	(0, 0.5, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0.06)	(0, 0.5, 0.5)
O2	(0, 0, 0.16)	(0, 0, 0.19)	(0, 0.5, 0.21)	-----
O3	-----	(0.5, 0, 0.09)	(0, 0.5, 0.63)	-----
O4	-----	-----	(0, 0.5, 0.5)	-----

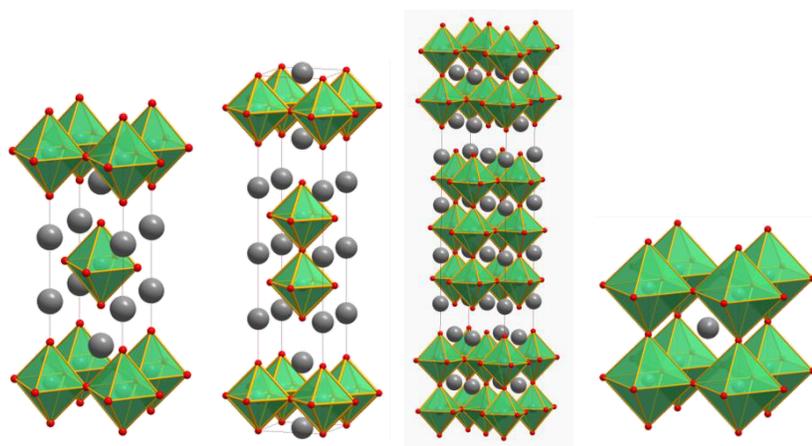


Figura 7. Estructura tipo RP. De izquierda a derecha $n = 1, 2, 3$ e ∞ . Las esferas grises corresponden al átomo A, las esferas verdes dentro de los octaedros representan al átomo B, mientras que las esferas rojas corresponden a oxígeno.

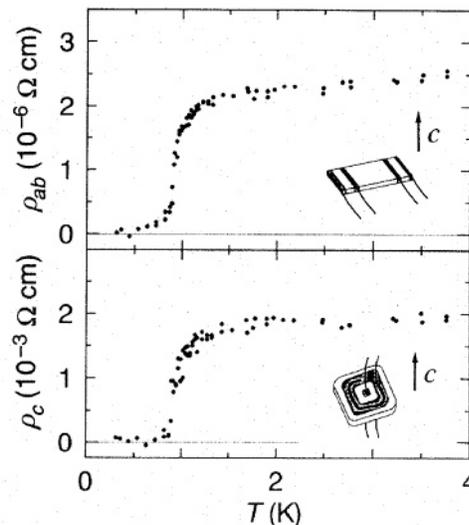
1.4. Rutenatos de Ruddlesden Popper.

A continuación se describirán las propiedades que se han observado para los rutenatos laminares con estructura tipo Ruddlesden-Popper, en primer lugar se presentarán las propiedades encontradas para el sistema Sr_2RuO_4 ($n = 1$), después se hablará sobre los sistemas $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) y SrRuO_3 ($n = \infty$) y por último se describirán las propiedades observadas en el sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) reportadas previamente.

1.4.1. Sr_2RuO_4 .

Uno de los primeros estudios relacionados con este sistema lo realizó Maeno (Maeno et al., 1994), motivado por el hecho de que este presenta una estructura cristalina similar al primer cerámico superconductor de alta temperatura encontrado, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Maeno observó superconductividad en muestras de Sr_2RuO_4 con una T_c de alrededor de 1



K (Maeno et al., 1994), en la

figura 8 se muestra la curva de resistividad en función de la temperatura. Esta temperatura no es nada espectacular (la T_c observada en los cupratos superconductores $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$, (Wu et al., 1987)) se encontraba entonces alrededor de los 88 K), sin

embargo, sí fue el primer sistema relacionado a la estructura tipo perovskita sin cobre que mostró superconductividad.

El fenómeno de superconductividad para este sistema, y para la mayor parte de los cupratos, no puede ser explicado por la teoría BCS (las siglas refieren a John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer (Bardeen, Cooper, & Schrieffer, 1957a, 1957b), quienes propusieron dicha teoría), la cual se basa en la formación de pares de Cooper (dos electrones “acoplados” entre sí) debido a la interacción de estos con la red cristalina del material superconductor.

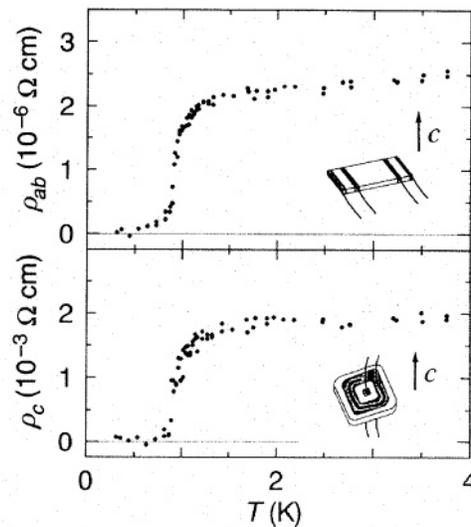


Figura 8. Resistividad eléctrica en función de la temperatura en un monocristal de Sr_2RuO_4 . Se puede observar la caída de la resistividad a lo largo del plano ab y el eje c alrededor de 1 K. Tomada de (Maeno et al., 1994).

Estudios posteriores para Sr_2RuO_4 han mostrado que la temperatura crítica puede alcanzar 1.5 K, cuando se estudian cristales de alta pureza. Sin embargo, en muestras que se obtienen mediante enfriamiento rápido, se observa que la transición a la fase superconductora puede desaparecer (A P Mackenzie et al., 1998). Estos resultados muestran que las propiedades electrónicas de este sistema dependen fuertemente del orden cristalino y que el condensado superconductor es anisotrópico en el espacio k . Es

por esta razón que el fenómeno de superconductividad para este sistema se conoce como “no convencional” (Andrew Peter Mackenzie, 2003).

Respecto a las propiedades de transporte eléctrico, los rutenatos de RP con $n = 1$ presentan un comportamiento de líquido de Fermi bidimensional (Ap Mackenzie et al., 1996), ya que a bajas temperaturas se observa que la resistividad eléctrica es proporcional a T^2 , tanto a lo largo del eje c como en el plano ab . La resistencia residual obtenida en monocristales de SrRuO_4 es de $1 \mu\Omega\text{cm}$ sobre el plano ab y de $2 \text{m}\Omega\text{cm}$ sobre el eje c mientras que a $T = 300 \text{ K}$, la resistencia se eleva a $120 \mu\Omega\text{cm}$ y $15 \text{m}\Omega\text{cm}$ sobre el plano ab y a lo largo del eje c , respectivamente.

1.4.2. $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

Respecto a la fase RP con $n = 3$, $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, este compuesto presenta un comportamiento ferromagnético de largo alcance con una temperatura de Curie $T_{Curie} = 105 \text{ K}$. Adicionalmente, se ha observado un comportamiento anisotrópico cuando se realizan los estudios bajo un campo magnético aplicado, como se puede observar en la figura 9 (Crawford et al., 2002). En monocristales obtenidos mediante la técnica de flux-grown se observa la transición ferromagnética (105 K) seguida por una transición magnética alrededor de los 50 K. Esta transición ha sido corroborada mediante mediciones de transporte eléctrico, particularmente en las mediciones de resistividad a lo largo del eje c . Este comportamiento es muy dependiente de la dirección del campo magnético aplicado, cuando éste se aplica perpendicular al plano ab , la curva de magnetización presenta un aumento considerable alrededor de los 50 K, aunado a esto, se observa un aumento en la curva de histéresis, lo cual se ha asociado a un acoplamiento ferromagnético a lo largo del eje c . Cuando el campo magnético aplicado es paralelo al plano ab , se observa un aumento en la magnetización (mucho menor que el observado cuando el campo es perpendicular a este plano) alrededor de los 105 K, y un descenso de la magnetización alrededor de 50 K. Esta transición magnética observada alrededor de los 50 K se ha

asociado a un acoplamiento entre las 2 subredes de rutenio (estas dos subredes se dividen en aquellas formadas por los octaedros externos en cada una de las capas de perovskitas apiladas, mientras que la otra subred está formada por los octaedros centrales en este apilamiento de perovskitas). Se ha propuesto que las direcciones de los espines de estas subredes se alinean paralelamente al eje c por debajo de la temperatura de transición (50 K) (Crawford et al., 2002).

Las mediciones con espectroscopia Raman también sugieren que esta transición puede ser asociada a una orientación canteda de los momentos magnéticos de rutenio (Gupta, Kim, Barath, Cooper, & Cao, 2006). En el intervalo de temperaturas de 50 K a 105 K, los momentos magnéticos cantedos de rutenio se alinean a lo largo del eje c , pero no presentan ordenamiento cuando se aplica un campo magnético externo a lo largo del plano ab . A temperaturas inferiores a 50 K, estos momentos se alinean antiferromagnéticamente en el plano ab , cuando el campo externo es menor a 2 T, mientras que a campos superiores a 2 T estos muestran una configuración ferromagnética.

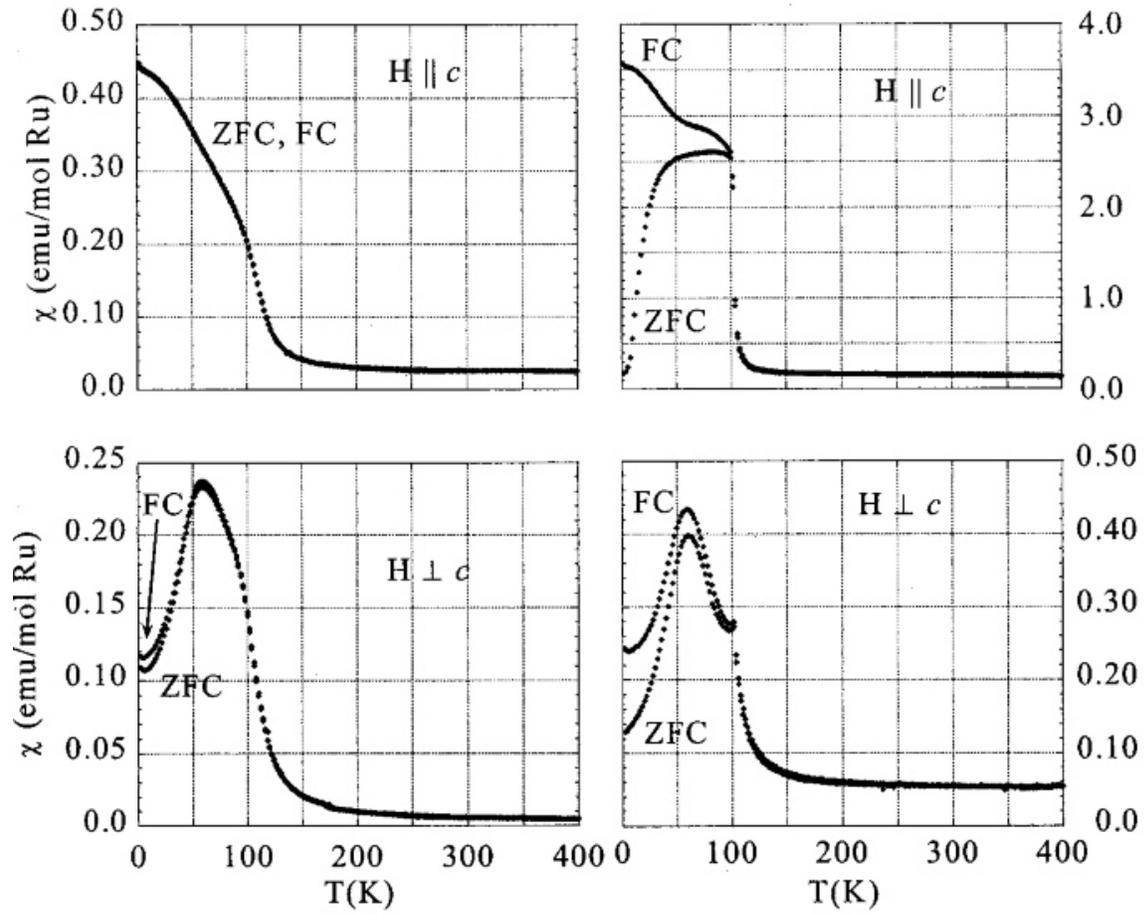


Figura 9. Comportamiento magnético para un monocristal de $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$. Tomada de (Crawford et al., 2002).

SrRuO₃.

La fase RP con $n = \infty$, SrRuO₃ ha sido ampliamente estudiada durante las últimas tres décadas ya que presenta una buena estabilidad química. Junto con esto, presenta también conductividad metálica y es fácil realizar crecimiento epitaxial en sustratos tipo perovskita, por lo que es muy atractivo para aplicaciones del tipo multicapa.

SrRuO₃ fue reportado como un material ferromagnético con una temperatura de Curie de $T_C = 140-170$ K (Callaghan, Moeller, & Ward, 1966) y un momento magnético de $\mu = 0.85-1.5 \mu_B/\text{Ru}$ (Pb Allen et al. 1996), como se ilustra en la figura 10.

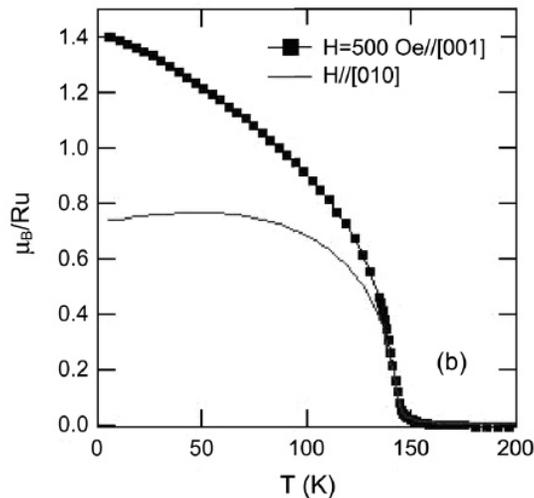


Figura 10. Curva de magnetización para películas delgadas de SrRuO₃. Tomada de (Kim & Jung, 2008).

Respecto a las propiedades de transporte, este compuesto presenta aspectos poco comunes, ya que en la región de altas temperaturas (después de la temperatura de transición ferromagnética hasta aproximadamente 600 K) la resistividad aumenta de manera lineal con la temperatura sin que exista una temperatura de saturación. Este comportamiento ha sido observado en VO₂ (PB Allen, Wentzovitch, Schulz, & Canfield, 1993) así como en superconductores de alta temperatura, el cual parece ser indicativo de

un comportamiento de un no-líquido de Fermi y Emery y Kivelson los han definido como “malos metales” (Emery & Kivelson, 1995).

Sin embargo, se encontró que la resistividad por debajo de los 10 K es proporcional a T^2 , lo que corresponde a un comportamiento líquido de Fermi, como se muestra en la figura 11.

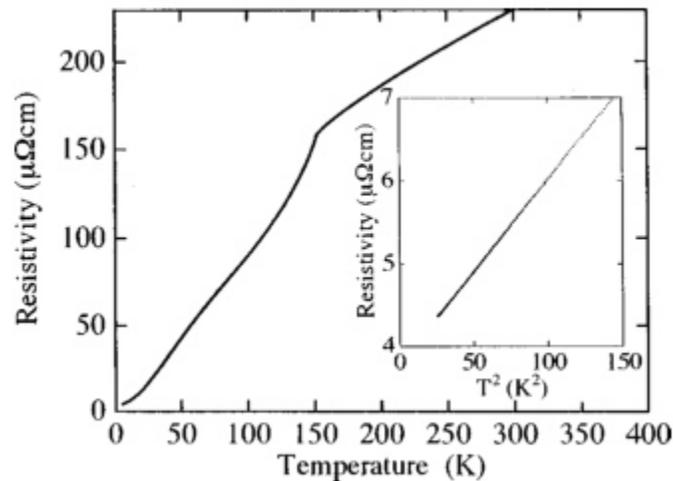


Figura 11. Resistividad de películas delgadas de SrRuO_3 . El recuadro muestra el comportamiento de la resistividad en función de T^2 a bajas temperaturas. Tomada de (A. Mackenzie et al., 1998).

1.4.3. $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.

El primer reporte que se realizó respecto a las propiedades electrónicas del compuesto con $n = 2$ para la familia de rutenatos RP fue hecho por Cava (R. J. Cava et al., 1995). Él observó un máximo en la curva de susceptibilidad magnética vs. temperatura alrededor de 20 K y un comportamiento lineal de $1/\chi$ con respecto a la temperatura en la región de altas temperaturas bajo la presencia de un campo magnético externo de 15 kOe, figura 12.

Posteriormente se realizaron estudios en un monocristal en el que se observó que la resistividad varía proporcionalmente a T^2 en la región de bajas temperaturas.

Adicionalmente, se observó que la resistividad presenta un comportamiento que se ajusta bien a sistemas cuasi-bidimensionales, siendo la resistividad paralela al plano ab de $3 \mu\Omega\text{cm}$ (residual) y $230 \mu\Omega\text{cm}$ ($T = 300 \text{ K}$), mientras que la resistividad a lo largo del eje c presenta valores de $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ (residual) y $8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ($T = 300 \text{ K}$) (Ikeda, Maeno, Nakatsuji, Kosaka, & Uwatoko, 2000).

De acuerdo con las mediciones magnéticas realizadas sobre el mismo monocristal, no se observó ningún tipo de ordenamiento magnético.

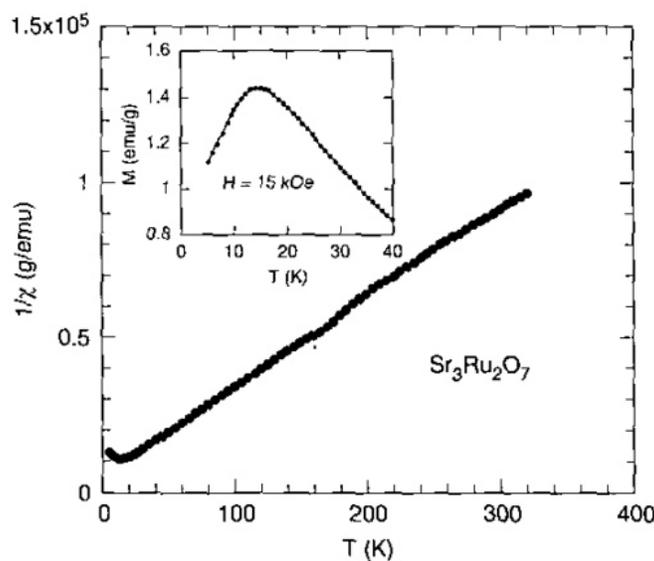


Figura 12. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para policristales de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. El recuadro muestra el comportamiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas. Tomada de (R. J. Cava et al., 1995).

Posteriormente, para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ fue reportado un comportamiento metamagnético en estudios de magnetización en función del campo magnético aplicado, el cual se describe como un aumento repentino en la magnetización en función del campo magnético aplicado (Gegenwart, Weickert, Garst, Perry, & Maeno, 2006). Este comportamiento se muestra en la figura 13, en la cual se puede observar un aumento brusco en el valor de la magnetización a una temperatura de $T = 2.8 \text{ K}$. Este cambio drástico en la magnetización

ocurre cuando el campo magnético externo se aplica paralelamente al plano ab es $B = 5.5$ T, mientras que al aplicar el campo magnético externo de manera perpendicular a este plano, se observa el mismo comportamiento cuando $B = 7.7$ T (Perry *et al.*, 2001).

El grupo de trabajo de Ohmichi encontró que el campo magnético al cual se observa el metamagnetismo se encuentra relacionado con el ángulo al cual se aplica dicho campo magnético (Ohmichi *et al.*, 2003). Con base en estas observaciones, Grigera y colaboradores (S. Grigera *et al.*, 2003) estudiaron la variación de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura, el campo magnético aplicado y el ángulo de aplicación del campo magnético. Cuando el campo aplicado es paralelo al plano ab se observa metamagnetismo a $B = 5.1$ T y $T = 1.25$ K, mientras que cuando el campo aplicado es paralelo al eje c , el punto metamagnético se obtiene a $B = 7.8$ T y $T \leq 50$ mK. Con este estudio plantean un diagrama de fases metamagnético (figura 14), en el cual se puede observar que hay un punto en el que la temperatura a la que se obtiene el comportamiento metamagnético es de $T = 0$ K, lo cual corresponde a un punto crítico cuántico (QCP).

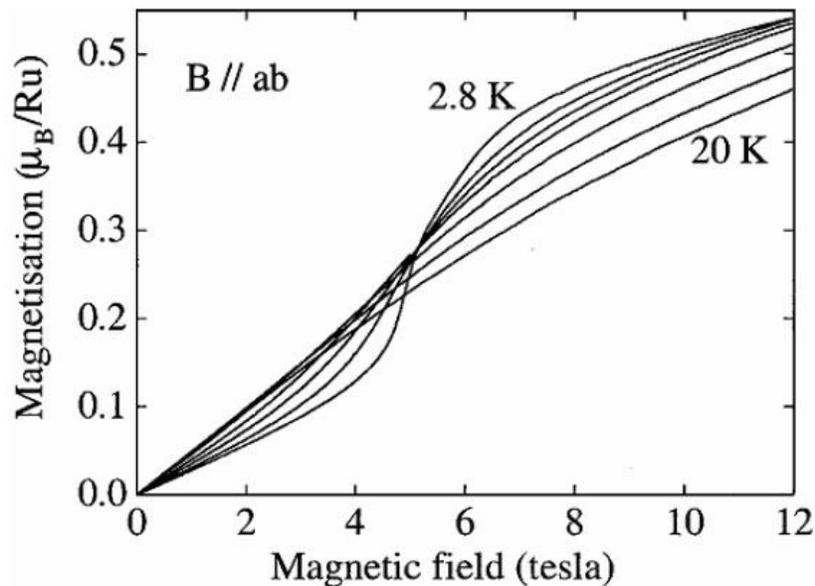


Figura 13. Magnetización de $Sr_3Ru_2O_7$ en función del campo magnético aplicado paralelo al plano ab .

Tomada de (Perry *et al.*, 2001).

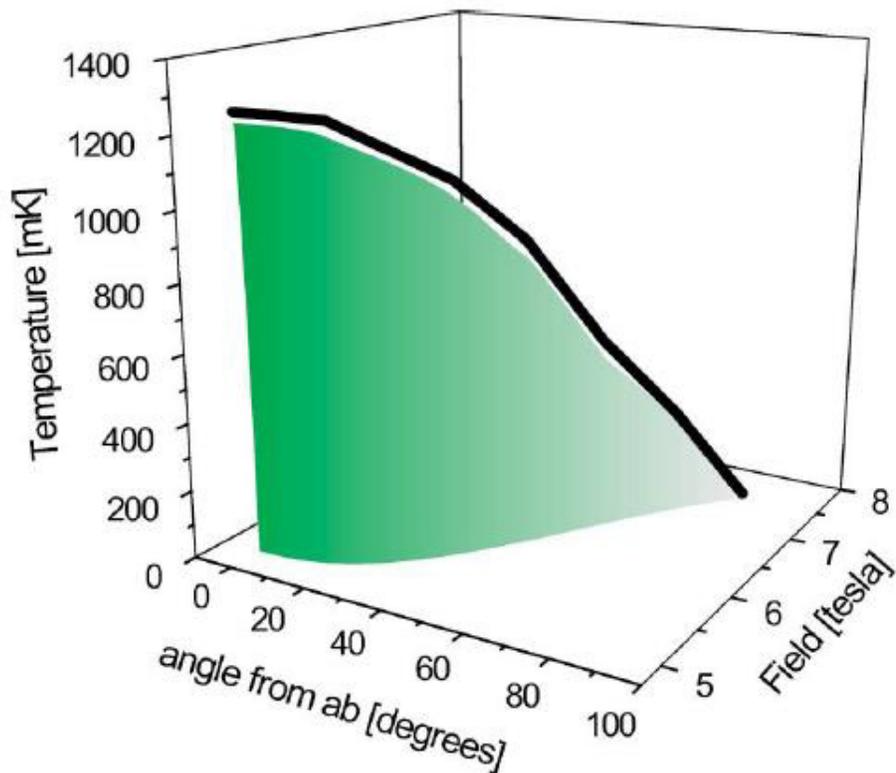


Figura 14. Diagrama de fases propuesto para el metamagnetismo observado en $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Tomada de (S. Grigera et al., 2003).

Los estudios realizados para determinar el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura bajo la presencia de un campo magnético externo, mostraron que ésta presenta un comportamiento de líquido de Fermi ($\alpha = 2$ para $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$) a temperaturas inferiores a los 10 K, cuando se aplicaba un campo magnético menor a 4 T o mayor a 10 T. Sin embargo, cuando el campo aplicado era cercano a 7.7 T desaparece el comportamiento de líquido de Fermi, como se puede observar en la figura 15 (Perry et al., 2001).

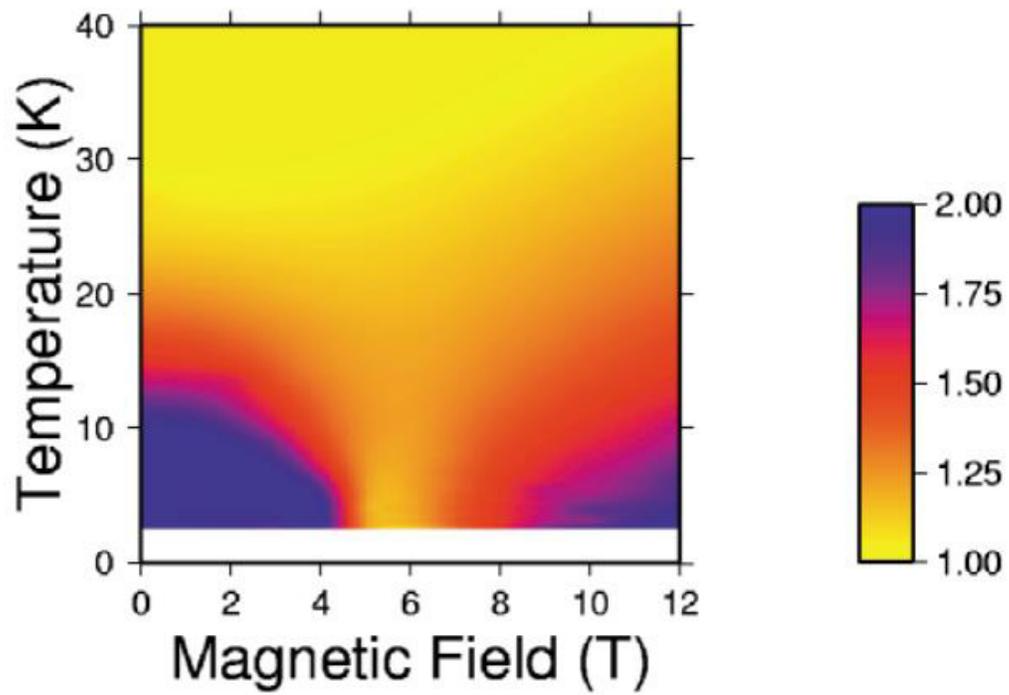


Figura 15. Variación del parámetro α como función de la temperatura y el campo magnético aplicado.

Tomada de (S. a Grigera et al., 2001).

1.5. Punto crítico cuántico.

Recientemente, las transiciones de fase cuánticas han cobrado gran interés en el área de materia condensada. Estas transiciones se caracterizan por suceder a temperatura de 0 K mediante la variación de algún parámetro no térmico, como puede ser la presión, el campo magnético o la composición química. Estas se dan como resultado de una competición entre estados basales del sistema.

Antes de describir las transiciones cuánticas, se hablará de manera breve de las transiciones de fase que se dan a temperaturas superiores a 0 K.

Las transiciones de fase se clasifican según la continuidad de las derivadas de la energía libre de Gibbs; cuando se presentan cambios de estado discontinuos respecto a esta energía (discontinuidad en la primera derivada) la transición se clasifica de primer orden. Cuando la primera derivada de la energía de Gibbs es continua y sus derivadas superiores discontinuas, las transiciones de fase se conocen como transiciones de fase continuas o de segundo orden (en el caso de que la segunda derivada del potencial sea discontinua) o de orden superior. Para el caso de transiciones de segundo orden, podemos mencionar transiciones magnéticas (fase paramagnética-fase ferromagnética) o la transición a la fase superconductora en ciertos materiales (Mira, Rivas, Rivadulla, Vázquez-Vázquez, & López-Quintela, 1999).

En el caso de una transición de primer orden (por ejemplo, transición líquido-vapor del agua), la energía libre de Gibbs presenta dos mínimos, que corresponden a cada una de las fases involucradas en la transición (figura 16).

Conforme se varía la temperatura, las posiciones relativas de estos mínimos se modifican hasta llegar a una temperatura en la que ambos tengan la misma energía libre de Gibbs. Esta es la temperatura a la que se lleva a cabo la transición de fase. Como el sistema puede encontrarse en los dos mínimos sin que se afecte la energía del sistema, se tiene la coexistencia de fases en donde cada una de ellas posee propiedades características.

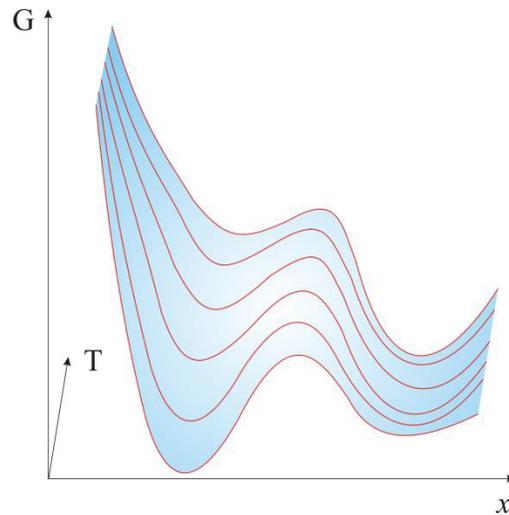


Figura 16. Energía libre de Gibbs en función de x (en el caso de la transición líquido-vapor de agua, este parámetro es volumen). Se muestran varias gráficas a diferentes temperaturas.

Conforme se aumenta la temperatura y se mantiene la coexistencia de fases (en el caso de transición líquido-vapor de agua, modificando la presión del sistema) los mínimos en la energía de Gibbs se comienzan a aproximar entre si hasta llegar al punto en el que ambos coinciden, que se conoce como punto crítico. En este punto, la transición se vuelve de orden superior (figura 17).

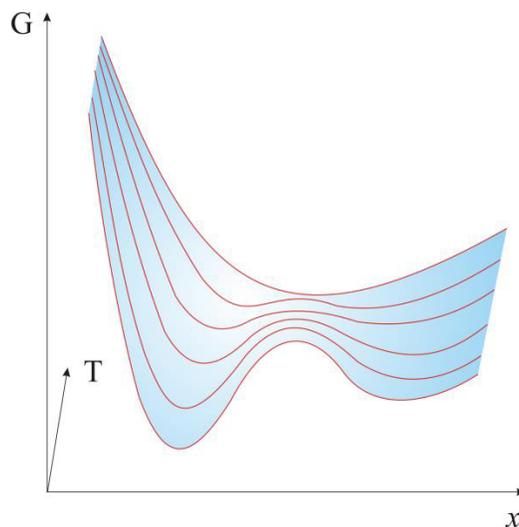


Figura 17. Energía libre de Gibbs para diferentes temperaturas. Se muestra la formación del punto crítico al aumentar la temperatura.

Cerca del punto crítico, se generan fluctuaciones importantes en las correlaciones espaciales que se asocian con la aparición de un nuevo “parámetro de orden”. Esta correlación espacial se puede describir de acuerdo a

$$\xi \propto |t|^{-\nu}$$

en donde ν es el exponente crítico de la correlación y t es un parámetro adimensional que representa la distancia respecto al punto crítico y se define como

$$t = \frac{(T_c - T)}{T_c}$$

Así como se define la correlación espacial, existe una correlación análoga, conocida como correlación temporal y viene descrita por

$$\tau \propto \xi^z \propto |t|^{-\nu z}$$

donde z se conoce como el exponente crítico dinámico y se relaciona con la dinámica intrínseca del sistema (Hertz, 1976).

Cuando el sistema se encuentra cercano a un punto crítico, estas dos correlaciones divergen, lo que genera que todos los observables del sistema tengan una dependencia de potencias con respecto a los parámetros externos. El conjunto de exponentes o potencias (exponentes críticos) son los que caracterizan el comportamiento crítico alrededor de una transición de fase.

Hasta aquí, se ha descrito las transiciones que suceden a temperaturas superiores a 0 K.

En estos casos, la energía de las fluctuaciones térmicas ($k_B T$) es mucho más importante que la energía relacionada a las fluctuaciones cuánticas ($\hbar \omega_c$) y las transiciones se pueden describir mediante la mecánica clásica. En el caso contrario, es decir, cuando la temperatura de transición sea muy cercana o igual a $T = 0$ K, se tiene que

$$\hbar \omega_c \gg k_B T$$

Lo que provoca que estas fluctuaciones puedan dar lugar a cambios de fase que dependen de algún parámetro no térmico, como puede ser la aplicación de un campo magnético externo, presión, o incluso variaciones en la estequiometría del sistema de estudio (Bianchi, Movshovich, Vekhter, Pagliuso, & Sarrao, 2003; Custers et al., 2003; Varma, 1999).

La competencia entre estas fluctuaciones da lugar a diagramas de fases muy interesantes, sobre todo en condiciones cercanas al punto crítico cuántico. La figura 18 muestra un diagrama de fases en el que en a) existe una transición de fase a $T = 0$ K, las líneas punteadas muestran la frontera de la región crítica cuántica y la región de desorden cuántico y térmico. En este diagrama, la línea que corre desde el punto crítico cuántico (QCP) hasta $r = 0$ representa una fase ordenada; en b) se muestra un diagrama de fases en el que además de la región de orden cuántico, se presenta una transición térmica que se da a una temperatura $T \neq 0$ K. Estos diagramas muestran las posibles transiciones de fase que pueden darse cuando aparece una transición cuántica y se ha encontrado en ciertos casos, que cerca de la transición cuántica puede aparecer una fase superconductora, como se observa en la figura 19, en la que aparece la fase superconductora cuando el parámetro no térmico (presión) supera los 20 kbar de presión (Julian et al., 1996; Mathur, Grosche, & Julian, 1998).

Cerca de estas transiciones, se ha observado que las propiedades de los materiales se desvían de lo predicho por la teoría de líquido de Fermi desarrollada por Landau, la cual se describirá brevemente en el siguiente apartado.

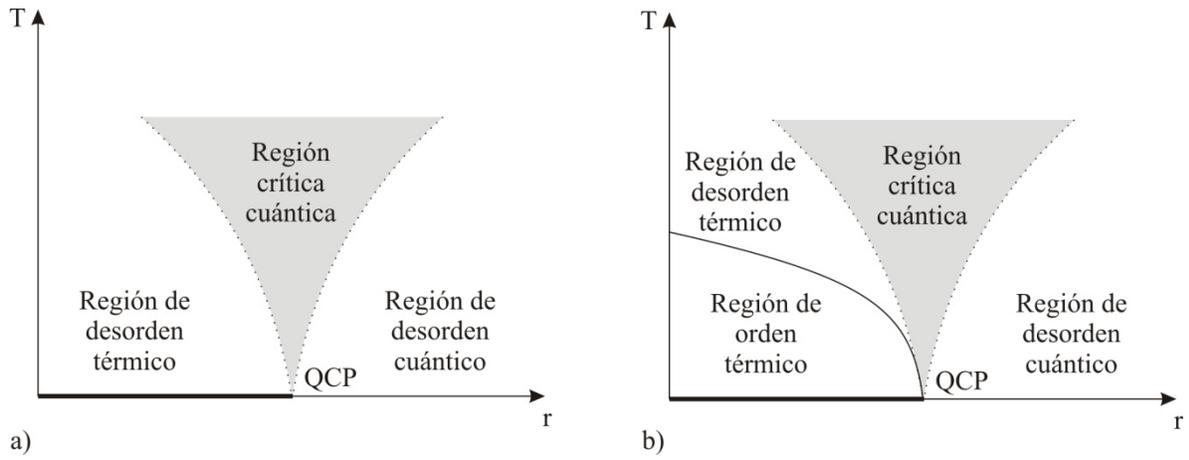


Figura 18. Diagrama de fases T vs r (parámetro externo no térmico). Tomada de (Vojta, 2003).

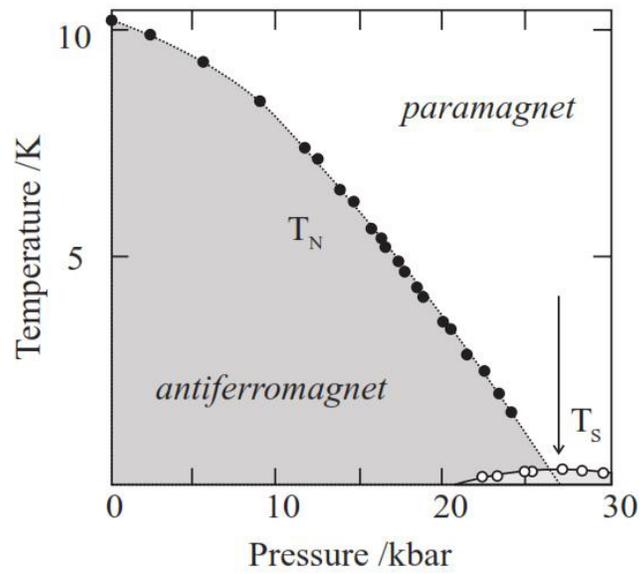


Figura 19. Diagrama de fases para el sistema CePd_2Si_2 . La transición de fase térmica paramagnética-antiferromagnética puede llevarse a $T = 0$ K variando la presión externa. Se observa además la presencia de una fase superconductor. Tomada de (Mathur et al., 1998).

1.6. Líquidos de Fermi.

La teoría de líquidos de Fermi surge debido a la poca exactitud al predecir propiedades en metales desde el punto de vista clásico. Si consideramos a un metal, cada electrón del metal contribuye al calor específico y a las propiedades eléctricas y magnéticas de este, por lo que a partir de esta teoría las predicciones se alejan mucho de las obtenidas experimentalmente.

Los primeros en proponer un modelo cuántico para las propiedades de los metales fueron Pauli y Sommerfeld, quienes tomaron la estadística de Fermi para los electrones y tomaron la aproximación de electrones independientes. Bajo estas condiciones, el estado de menor energía para un “gas de electrones” se obtiene simplemente minimizando la energía cinética del sistema tomando en cuenta el principio de exclusión de Pauli. En este estado de mínima energía, los electrones ocupan estados con energía menor a la energía de Fermi, la cual está descrita por

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2 n)^{2/3}$$

donde p_F^2 representa el momento de cada uno de los electrones del sistema y n corresponde al estado ocupado por dicho electrón.

Por encima de la energía de Fermi, todos los estados disponibles se encuentran vacíos y los electrones que se encuentren cerca de la energía de Fermi pueden ocupar estados que se encuentren vacíos, dando lugar a una excitación hueco-electrón. A diferencia del modelo clásico, aquí solamente los electrones que ocupen estados con energía cercana a la energía de Fermi contribuirán a las propiedades termodinámicas y electrónicas del metal.

Posteriormente, Lev Landau propuso incluir en este tratamiento la interacción de los electrones con la red cristalina y con los demás electrones que lo rodean. En esta teoría, la energía de un sistema viene dada principalmente por dos términos, el primero de ellos se

refiere a la interacción de los electrones con su entorno. Como los electrones ya no se mueven libremente a través del cristal, Landau propuso estudiarlos como una quasi-partícula con una masa m^* . El otro término que contribuye a la energía del sistema se refiere a la distribución de estas quasi-partículas en el cristal, que se denota como una función f . Con estas consideraciones, se obtiene que el calor específico, la susceptibilidad magnética y la resistividad de un material a bajas temperaturas vienen dadas por

$$c_v = \frac{m^* p_F}{3\hbar^3} k_B^2 T$$

$$\chi = \frac{m^* p_F}{\pi 2\hbar} \frac{1}{1 + F_0^a} \mu_B^2$$

$$\rho = \rho_0 + AT^2$$

Estas ecuaciones son similares a las obtenidas al realizar el tratamiento de electrones independientes (gas de Fermi), salvo por el término de m^* y F_0^2 , el cual es conocido como el parámetro de Landau.

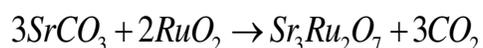
Esta teoría ha sido muy exitosa para explicar las propiedades observadas en muchos materiales, sin embargo, recientemente se han encontrado sistemas que no se comportan de acuerdo a ella y se han denominado no-líquido de Fermi (Non-Fermi Liquid, NFL). Entre estos materiales se encuentran los materiales descritos como fermiones pesados, en los que la interacción electrónica parece ser la responsable de la desviación del comportamiento líquido de Fermi.

2. Desarrollo experimental.

2.1. Síntesis.

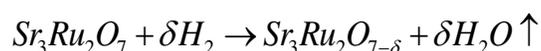
En este apartado se describe inicialmente la síntesis del compuesto tipo Ruddlesden-Popper $Sr_3Ru_2O_7$. A partir de este compuesto, se realizan diferentes tratamientos para la obtención de las fases reducidas $Sr_3Ru_2O_{7-\delta}$ en las que se ha inducido la presencia de defectos de oxígeno en la estructura cristalina.

El compuesto estequiométrico $Sr_3Ru_2O_7$ se preparó mediante la técnica convencional de estado sólido. Los reactivos utilizados fueron $SrCO_3$ (Aldrich, 99.995%) y RuO_2 (Aldrich, 99.9%) en una relación 3 a 2, de acuerdo a la siguiente ecuación



Se realizó la mezcla de los reactivos en un mortero de ágata con la ayuda de acetona para lograr una mejor homogeneidad de la mezcla de reacción. La mezcla se llevó a calcinación mediante un ascenso gradual de la temperatura hasta alcanzar los 950°C; una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvieron los polvos dentro de la mufla durante 24 horas. Concluido este tiempo, los polvos fueron retirados y vueltos a moler. El proceso fue repetido 2 veces más, pero en cada uno de ellos la temperatura de calcinación fue de 1150°C y 1350°C respectivamente (R. J. Cava et al., 1995). Posteriormente, se prepararon pastillas de 5 mm de diámetro a una presión de 1 GPa y se sometieron a un tratamiento térmico de 1100°C durante 12 horas. La reacción fue seguida mediante la difracción de rayos X por el método de polvos.

Las fases reducidas $Sr_3Ru_2O_{7-\delta}$ se obtuvieron al hacer reaccionar las pastillas de $Sr_3Ru_2O_7$ bajo un flujo de hidrógeno (Praxair, 3 cmol H_2/Ar) a una temperatura de 375°C de acuerdo a la ecuación



Los compuestos obtenidos se mantuvieron durante 12 h, 24 h, 36 h, 48 h y 60 h bajo estas condiciones de reacción. Este tratamiento fue determinado de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos X.

2.2. Caracterización estructural.

La caracterización estructural se realizó mediante la obtención de difractogramas de rayos X por el método de polvos para cada uno de los compuestos sintetizados. Estos se obtuvieron utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación K_{α} de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. El difractómetro se encuentra acoplado a una computadora con paquetería Diffract A. T. Ver. 3.3. Las condiciones de trabajo para la obtención de los difractogramas fueron $2\theta_{in} = 2^{\circ}$, $2\theta_{fin} = 90^{\circ}$ con una velocidad de barrido de 0.02° cada 10 segundos, utilizando una geometría Bragg-Brentano. La corriente empleada fue de 35 mA y el voltaje de 30 kV. Estos estudios fueron realizados en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI) dentro de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Las fases obtenidas fueron identificadas mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD-PDF2). El análisis consiste en comparar cada uno de los difractogramas experimentales con el sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ reportado anteriormente.

Posteriormente se realizó el análisis de Rietveld utilizando la paquetería *General Structure Analysis System* (GSAS) (Larson & Von Dreele, 1994) con interfase gráfica EXPGUI (Toby, 2001). Se utilizaron 2 modelos estructurales iniciales diferentes; el correspondiente a una simetría tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$ y otro que presenta geometría ortorrómbica con grupo espacial Pbn , ya que en reportes previos sobre este sistema se menciona que puede adoptar uno u otro grupo espacial (Huang, Lynn, Erwin, Jarupatrakorn, & Cava, 1998; Müller-Buschbaum & Wilkens, 1990). Este análisis nos

permitió identificar el grupo espacial que mejor ajusta a los difractogramas experimentales, así como la información acerca de la variación de los parámetros de red, posiciones atómicas, factores de dispersión, ocupación, etc. para las fases reducidas, con lo que es posible inferir la cantidad de oxígeno presente en los compuestos después del proceso de reducción. La calidad del ajuste se determinó de acuerdo a los parámetros R_{wp} y χ^2 (Young, 1993).

Junto con los análisis expuestos anteriormente, se utilizó la paquetería GULP (General Utility Lattice Program) versión 3.1 (Gale, 1997), con el propósito de realizar cálculos atomísticos relacionados con la fase original $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ y las fases reducidas obtenidas de éste.

Esta paquetería, GULP, calcula la energía de red de un compuesto cristalino tomando en cuenta dos tipos de interacciones: una de largo alcance modelada a partir del potencial coulombiano entre las especies presentes en el cristal y otra de corto alcance donde se toman en cuenta las interacciones tipo van der Waals.

La primera de ellas se describe mediante la siguiente ecuación

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

En donde i y j representan los diferentes iones en el cristal mientras que r_{ij} representa la distancia a la que se encuentran estos iones entre sí.

Por otro lado, para modelar las interacciones a corto alcance, se utilizan los potenciales de Buckingham utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{ij}^{Buck} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A e^{\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)} - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

A , ρ y C son parámetros que se determinan experimentalmente y una vez obtenidos, estos no son propios de una red cristalina en particular. Esta característica permite que puedan ser utilizados en cualquier red que presente dicha interacción.

Otro punto a tener en cuenta al modelar la energía de la red cristalina, es el fenómeno de polarización en un cristal, para este fin se utiliza el modelo de capas que fue propuesto por Dick y Overhauser (Dick & Overhauser, 1958). Ellos propusieron que la nube electrónica de un ión se puede pensar como un par de esferas concéntricas, core y shell, cada una de ellas con carga X y Y respectivamente. La suma de estas cargas es la carga total de ión en cuestión. Estas esferas “interactúan” entre sí por medio de un resorte (“spring”) de constante k . Esta constante se relaciona con la facilidad que tiene un ión de deformar su nube electrónica, en este modelo se puede entender como la facilidad de que la capa shell se desplace de su posición de equilibrio. Si la carga que presenta la esfera shell es grande y la constante de resorte k es pequeña, el ión será fácilmente polarizable, la ecuación que describe la polarizabilidad de cada ión es

$$\alpha = \frac{Y^2}{k}$$

Con este valor se puede determinar el potencial debido a efectos de polarización, el cual viene descrito como

$$E_{pol} = -\frac{1}{2}\alpha V^2$$

siendo V el potencial eléctrico presente en el cristal.

Los parámetros para realizar los cálculos se muestran en la tabla 5 y tabla 6 (Shaheen, Akhtar, Nadeem, & Haque, 2003).

Tabla 5. Potenciales de Buckingham para las interacciones en $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Interacción	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.3	0.1490	27.89
$\text{Ru}^{4+}-\text{O}^{2-}$	835.42	0.3715	0
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	959.1	0.3721	0

Tabla 6. Parámetros para modelar el potencial de polarización.

Ion	shell	k (eVÅ ²)
O ²⁻	-2.077	27.29
Ru ⁴⁺	2.600	112.0
Sr ²⁺	3.251	71.7

Por último, se determinó la valencia de cada átomo mediante la teoría *Bond Valence Sum* (BVS) (Ian David Brown, 2009) a partir de las distancias obtenidas por el refinamiento de Rietveld.

Esta teoría, BVS, se basa en la reglas de Pauling (Pauling, 1960), mediante las cuales es posible determinar la valencia de un ión que se encuentra dentro de un poliedro de coordinación regular. Para ello, se utiliza el concepto de fuerza de enlace (bond strength), el cual se describe de acuerdo a

$$v_{ij} = \frac{V_i}{n_{ij}}$$

En donde V_i representa la valencia total del átomo central, n_{ij} es el número de coordinación de dicho átomo y por lo tanto v_{ij} refiere a la coordinación entre el átomo central y uno solo de los átomos que forman el poliedro de coordinación.

La teoría BVS (Brese & O'Keeffe, 1991a; I. D. Brown & Altermatt, 1985) extiende este concepto y define la valencia de enlace como una propiedad relacionada con la longitud de enlace R_{ij} , de acuerdo a la siguiente expresión

$$v_{ij} = e^{\frac{R_0 - R_{ij}}{b}}$$

A partir del análisis de muchas estructuras cristalinas y mediante un ajuste de cuadrados mínimos, se ha propuesto que el valor de b es prácticamente constante y presenta un valor de $b = 0.37 \pm 0.05$ Å, mientras que el valor de R_0 depende de las especies enlazadas y

se puede encontrar en tablas, dependiendo del tipo de átomos que estén involucrados en el enlace.

Brown (Ian David Brown, 2009) propuso que cualquier estructura puede ser considerada como una red, en donde los nodos corresponden a átomos y las aristas representan enlaces, y estos sólo se presentan entre iones vecinos de signos opuestos. Los enlaces pueden ser caracterizados por su longitud y su valencia (valencia de enlace). El modelo BVS debe cumplir con la regla de Pauling y la regla de valencia igual

$$\sum_j^n v_{ij} = V_i$$

$$\sum_{\text{poliedro}} v_{ij} = 0$$

Esta última condición tiene como consecuencia la tendencia a la distribución más simétrica de los enlaces alrededor del átomo central.

Es importante mencionar que estas reglas se basan en sistemas ideales, pero cuando en un cristal existen tensiones internas debidas a defectos puntuales, efectos estéricos, efectos electrónicos, etc. pueden no cumplirse completamente. De hecho, de manera general, la suma de las valencias de enlace para un ión suele ser diferente a la valencia esperada.

La presencia de tensiones puede generar distorsiones en torno a un ion, tal como lo describe el teorema de la distorsión que establece: "Cualquier desviación de las valencias de los enlaces formados por un átomo de su valencia promedio incrementará la valencia promedio de tal manera que la longitud de enlace promedio permanezca constante".

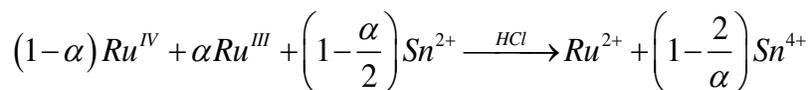
Estas discrepancias entre las valencias esperadas y las valencias obtenidas mediante este modelo pueden ser analizadas mediante un criterio de confianza o índice de inestabilidad global, G , que se define como la media cuadrática de las diferencias entre las sumas de valencias de cada átomo y las valencias esperadas. Cuando este índice de inestabilidad es $G = 0$ u.v. (unidades de valencia) se habla de una estructura estable en donde no existen tensiones, mientras que para valores de $G \leq 0.1$ u.v. se puede establecer que la estructura

se comporta adecuadamente a pesar de que dentro de ella existen tensiones, mientras que si el índice de inestabilidad es superior a 0.2 u.v. las tensiones dentro del cristal pueden ser demasiado grandes y causar cambios en la geometría de la estructura a temperatura ambiente.

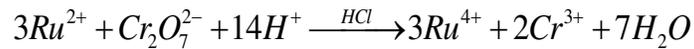
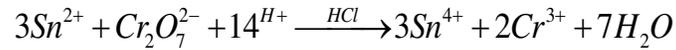
En este trabajo, las distancias superiores a 3.5 Å no se tomaron en cuenta para la determinación de la valencia. El parámetro b se mantuvo constante (0.37) y los valores de R_0 fueron de 2.118, 1.77 y 1.834 para $Sr^{2+}-O^{2-}$, $Ru^{3+}-O^{2-}$ y $Ru^{4+}-O^{2-}$ respectivamente (Brese & O'Keeffe, 1991b). Se determinó también el factor de inestabilidad global con el fin de relacionar la cantidad de defectos con las distorsiones que presenta cada compuesto. Por otro lado, se realizó un análisis de la variación del parámetro b en función del parámetro de red c .

2.3. Contenido de oxígeno.

El contenido de oxígeno presente en cada fase se obtuvo de manera indirecta, mediante titulaciones potenciométricas para conocer el estado de oxidación promedio de rutenio. Estas se realizaron disolviendo cada uno de los compuestos obtenidos en una solución de cloruro de estaño en ácido clorhídrico concentrado para lograr la disolución del compuesto. El cloruro de estaño sirve como agente reductor para lograr disolver el compuesto, ya que éste no es soluble cuando el rutenio presenta un estado de oxidación (III o IV), la siguiente ecuación describe el proceso de disolución



Una vez disuelto el compuesto, se determinó la cantidad sobrante de Sn^{2+} , así como la cantidad de Ru^{2+} formado durante la disolución, mediante una titulación realizada con una solución primaria de $K_2Cr_2O_7$, como se muestra en las siguientes reacciones



El monitoreo de la reacción se realizó utilizando platino como electrodo de trabajo y Ag/AgCl como electrodo de referencia acoplados a un multímetro Agilent A34401A.

2.4. Mediciones de transporte eléctrico.

La medición de las propiedades de transporte de los compuestos obtenidos se llevó a cabo en un intervalo de temperatura entre 15 K y 300 K. Para poder obtener la resistividad como función de la temperatura, fue necesario cortar las pastillas hasta obtener una forma simétrica tal como se muestra en la figura 20.



Figura 20. Dimensiones de las pastillas para las mediciones de resistividad vs temperatura.

Las mediciones se realizaron utilizando la técnica de las cuatro terminales que consiste en colocar cuatro alambres de cobre como se muestra en la figura 21. A través de las terminales 1 y 4 se hace pasar una corriente eléctrica (10 μ A, DC) y entre las terminales 2 y 3 se mide la caída de potencial.

El equipo utilizado durante las mediciones de transporte consta de un refrigerador de ciclo cerrado de helio (APD cryosystems) acoplado a un multímetro Keithley 7700 para medir la caída de potencial, la corriente alimentada se suministró mediante un generador de corriente Keithley 220 mientras que la temperatura fue monitoreada a través de un diodo de silicio calibrado (Lakeshore DT-670-SD) conectado a un controlador de temperatura Lakeshore 330.

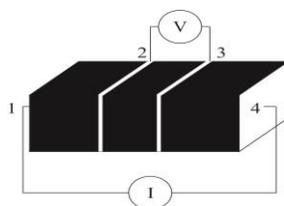


Figura 21. Descripción de las terminales para las mediciones por la técnica de las 4 terminales. A través de las terminales 1 y 4 pasa una corriente eléctrica DC constante y entre las terminales 2 y 3 se monitorea la diferencia de potencial.

La adquisición de datos se realizó a través de una computadora personal mediante interface GPIB. Para una adquisición automatizada, se desarrolló un programa utilizando la paquetería comercial Labview 8.5.

Por otra parte, se realizaron estudios mecánico-cuánticos utilizando la paquetería WIEN2k ver 11 (Blaha, Schwarz, Madsen, Kvasnicka, & Luitz, 2013). Este programa utiliza el método *Full-potential linearised augmented plane waves* (FP-LAPW). Para los sistemas estudiados se seleccionó una energía de separación entre los estados de valencia y de “core” de -6.0 Ry. Se tomaron 9 funciones base, este parámetro está determinado por el producto Rk , en donde R se refiere al radio mínimo de las esferas y k es el número máximo de vectores de onda. Para el proceso de convergencia, se calcularon los valores propios para 200 puntos k dentro de la zona de Brillouin. El criterio de convergencia se alcanzó cuando la diferencia entre iteraciones consecutivas fuera menor a 0.0001 respecto a la función de densidad de carga.

Una vez alcanzada la convergencia, se obtuvo la densidad de estados (DOS), la estructura de bandas y las superficies relacionadas a las bandas en el nivel de Fermi.

2.5. Mediciones magnéticas.

Se realizaron estudios de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en un intervalo de 2 K a 300 K, utilizando un magnetómetro de alta sensibilidad (SQUID, Quantum Design, MPMS). El campo magnético externo aplicado fue de 1000 Oe (0.1 T). Cada una de las muestras fueron analizadas mediante las técnicas field cooling (FC) y zero field cooling (ZFC).

Adicionalmente al estudio de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura, se obtuvieron los espectros de resonancia paramagnética electrónica, EPR, para cada una de las fases sintetizadas, con el objetivo de observar la presencia de Ru³⁺ en los compuestos no estequiométricos. Estos estudios fueron realizados en el Instituto de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los espectros EPR se realizaron en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química, utilizando un espectrómetro Bruker Elexsys E500 equipado con una cavidad estándar y operando en la banda X. Se utilizó una modulación de campo magnético de 0.3 mT, mientras que la potencia de las microondas fue de 5.06 mW con una frecuencia de modulación de 100 kHz.

3. Discusión de resultados.

Con la finalidad de facilitar la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, este apartado se divide en cinco secciones, en la primera de ellas se discutirá la síntesis de los compuestos estudiados, la segunda parte del capítulo se refiere a la caracterización estructural a partir de los datos obtenidos mediante la difracción de rayos X por el método de polvos, el refinamiento estructural por el método de Rietveld y el análisis de suma de enlace-valencia (BVS).

Los resultados obtenidos en esta sección, junto con los datos obtenidos mediante las titulaciones potenciométricas y el análisis de espectroscopía paramagnética electrónica nos servirán de base para la discusión del contenido de oxígeno de cada uno de los compuestos obtenidos, la cual corresponde a la tercera sección de este capítulo.

En el cuarto apartado de este capítulo se discutirán las propiedades eléctricas mientras que en el último apartado se discutirán las propiedades magnéticas.

Es importante señalar que en las tablas que aparecen en la parte de caracterización estructural, los compuestos estudiados se muestran con una estequiometría determinada mediante titulaciones potenciométricas. Sin embargo, la explicación de cómo se llegó a estos valores se realiza después de la discusión estructural.

3.1. Síntesis.

La síntesis del compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ se realizó mediante la técnica de estado sólido de acuerdo a lo reportado por Cava y colaboradores (R. J. Cava et al., 1995). El compuesto obtenido se encuentra puro de acuerdo a los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. El difractograma se comparó con la base de datos ICDD-PDF2 y se encontró coincidencia con la entrada #96-200-2467 reportada por Mueller-Buschbaum, H. (Müller-Buschbaum & Wilkens, 1990), como se muestra en la figura 22.

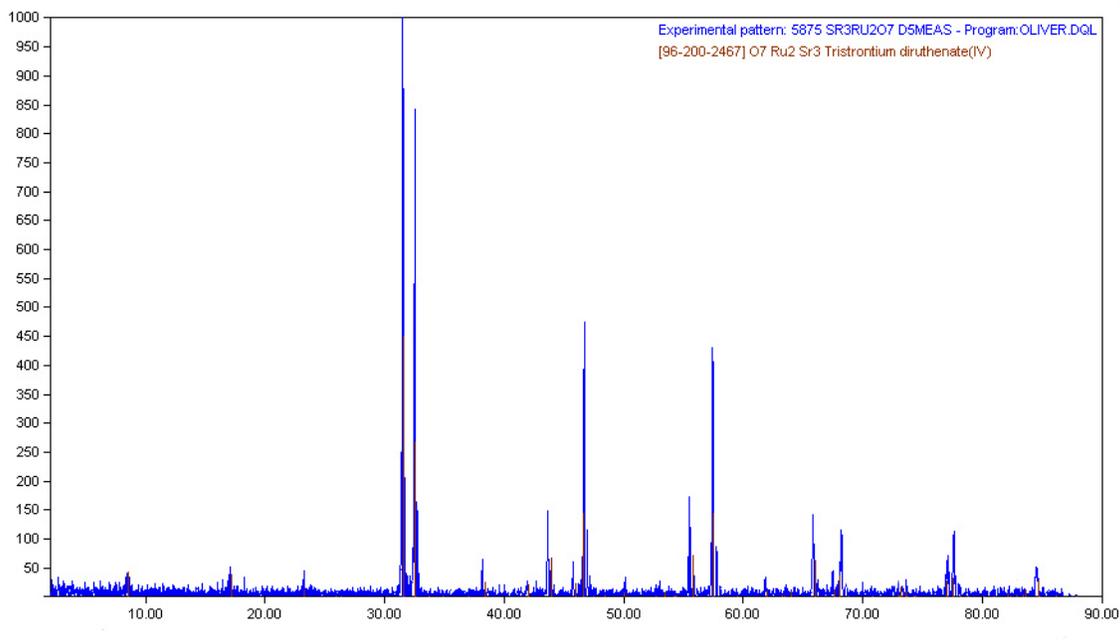


Figura 22. Comparación del difractograma experimental para el compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (azul) con la entrada #96-200-2467 de la base de datos ICDD-PDF2.

A partir de este compuesto, se probó la reducción con base en la técnica reportada por Poltavets, V. (Poltavets, Lokshin, Dikmen, et al., 2006) para la obtención de $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ donde utilizan CaH_2 como agente reductor. La reacción entre $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ y CaH_2 generó como productos SrO y Ru metálico, cuando la temperatura de reacción fue $T \geq 300^\circ\text{C}$ y con tiempos de reacción $t \leq 1$ hora. A temperaturas menores y tiempos de reacción muy prolongados ($t \geq 3$ semanas) no se observó ningún cambio en el compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Con estos resultados, se intentó la reducción del compuesto utilizando diferentes agentes reductores tales como Ti metálico, LiH , Zr metálico y H_2/Ar (5% mol) así como diferentes tratamientos térmicos obteniéndose resultados similares a los mencionados anteriormente.

Finalmente, los compuestos no estequiométricos se obtuvieron utilizando H_2/Ar (3% mol) como agente reductor, cuidando mucho las condiciones de tiempo y temperatura de reacción, ya que al realizar la síntesis entre estos dos reactivos a temperaturas inferiores a

350°C no se observa ningún cambio, aun después de 3 semanas de reacción. De modo contrario, cuando se llevó a cabo la reacción a temperaturas mayores a 380°C, se observa la formación de SrO y Ru metálico antes de alcanzar 1 hora de reacción. Dentro del intervalo de 350°C-380°C fue posible obtener compuestos deficientes de oxígeno después de 12 horas de reacción y hasta alcanzar las 60 horas. La tabla 7 muestra un resumen de las condiciones de reacción y los productos obtenidos. Aunado a esto, se observó, mediante difracción de rayos X, que los compuestos no estequiométricos se re-oxidan en presencia de aire hasta llegar al compuesto estequiométrico en aproximadamente una semana, por lo que fue necesario mantenerlos en alto vacío desde el momento en el que se obtuvieron. Por esta razón, todos los análisis realizados se realizaron justo después de haber sido reducidos.

En este punto es importante señalar que aunque se logró reducir parcialmente el compuesto estequiométrico, no fue posible obtener la fase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_6$ con estructura tipo T' como se reporta para el compuesto $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$, reportada previamente (Poltavets, Lokshin, Dikmen, et al., 2006). Es sabido que la coordinación cuadrada no es muy común y generalmente la presentan metales con configuración electrónica d^8 , como son Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , entre otros (Huheey, Keiter, & Keiter, 1997). Centrándonos en níquel, se pueden llegar a presentar estructuras en la que este se encuentra en una coordinación cuadrada (James & Atfield, 1994; Xie, Ren, Song, Zou, & Meng, 2002), sin embargo, para el caso de rutenio son pocos los reportes en los que éste se encuentra en coordinación cuadrada con oxígeno (Denis Romero et al., 2013).

Tabla 7. Productos obtenidos para la reducción de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ con H_2/Ar (3% mol) para los diferentes tratamientos térmicos.

Temperatura (°C)	Tiempo de reducción	Productos
$T < 350$	$1 \leq t \leq 21$ días	$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$
$350 \leq T \leq 380$	$t < 12$ horas	$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$
$350 \leq T \leq 380$	$12 \leq t \leq 60$ horas	$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$
$350 \leq T \leq 380$	$t > 60$ horas	Ru + SrO
$T > 380$	$t < 1$ hora	Ru + SrO

3.2. Análisis estructural.

Antes de realizar el análisis estructural, se describirán los diferentes tipos de oxígenos presentes en la estructura, ya que gran parte de la discusión se basa en las posiciones cristalográficas en las que se generan las vacancias. En la figura 23 se muestra la celda unitaria para el compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, en ella se puede ver que existen tres oxígenos cristalográficamente diferentes, tanto O1 y O2 se encuentran axialmente coordinados al átomo del rutenio, mientras que O3 se encuentra coordinado de manera ecuatorial a lo largo del plano ab formando capas Ru-O.

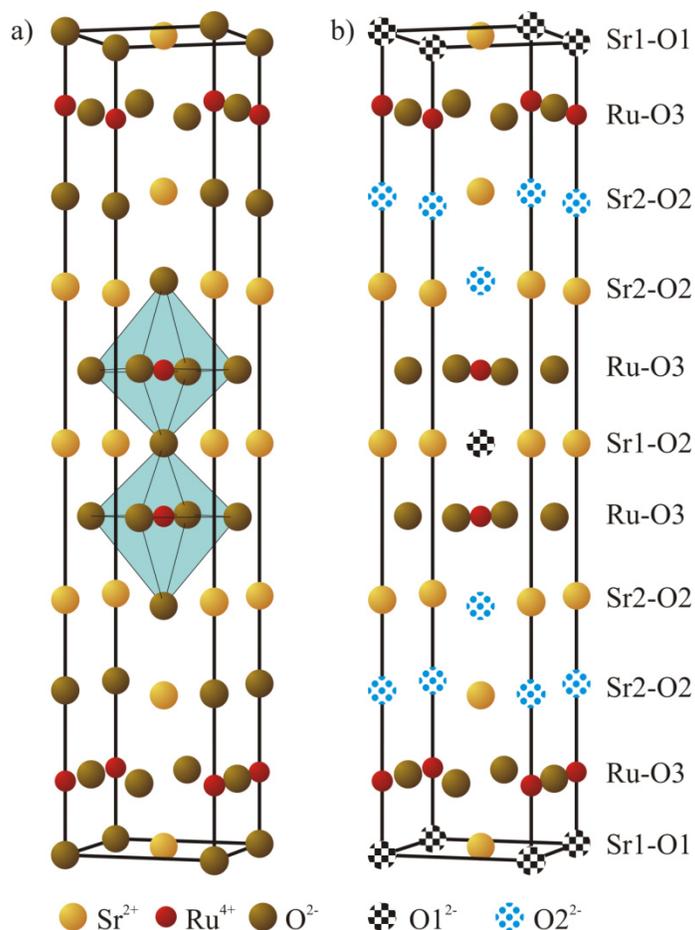


Figura 23. Estructura de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, la imagen de la izquierda corresponde al compuesto estequiométrico mientras que la imagen de la derecha muestra los sitios donde se generan las vacancias de oxígeno para los compuestos reducidos.

El análisis de los difractogramas de rayos X para el compuesto estequiométrico, así como las fases no estequiométricas muestran la presencia de una fase pura con simetría tetragonal, correspondiente al grupo espacial $I4/mmm$ (139) con parámetros de red $a = 3.8887 \text{ \AA}$ y $c = 20.697 \text{ \AA}$ (para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$). Como se puede apreciar en la figura 22, todas las señales que presenta el difractograma corresponden con las esperadas para este grupo espacial.

Tabla 8. Parámetros cristalográficos para los grupos espaciales $I4/mmm$ y $P4mm$ utilizados como modelos iniciales en el refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Grupo espacial $I4/mmm$			Grupo espacial $P4mm$		
$a = 3.8887 \text{ \AA}; c = 20.697 \text{ \AA}$			$a = b = 5.5016 \text{ \AA}; c = 20.7194 \text{ \AA}$		
Átomo	Posición cristalográfica	(x, y, z)	Átomo	Posición cristalográfica	(x, y, z)
Sr1	2b	(0, 0, ½)	Sr1	2a	(¼, ¼, 0)
Sr2	4e	(0, 0, 0.6864)	Sr2	2c	(¾, ¾, ½)
Ru	4e	(0, 0, 0.0977)	Sr3	4k	(¼, ¼, 0.0186)
O1	2a	(0, 0, 0)	Sr4	4l	(¾, ¾, 0.3137)
O2	4e	(0, 0, 0.1950)	Ru1	4l	(¾, ¾, 0.0977)
O3	8g	(½, 0, 0.0970)	Ru2	4k	(¼, ¼, 0.4022)
			O1	2b	(¾, ¾, 0)
			O2	2d	(¼, ¼, ½)
			O3	4l	(¾, ¾, 0.1950)
			O4	4k	(¼, ¼, 0.3049)
			O5	8m	(0.4688, 0.0313, 0.0963)
			O6	8m	(0.5312, 0.0313, 0.4036)
			O7	8m	(0.4688, -0.0313, 0.4036)

Con estos datos y considerando que en reportes previos se menciona la posibilidad de que el compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ presente un grupo espacial Pbn (Huang et al., 1998), se realizó el refinamiento estructural por el método de Rietveld partiendo de ambos modelos ($I4/mmm$ y Pbn). En la tabla 8 se muestran los parámetros correspondientes a cada uno de los grupos espaciales. La diferencia entre ambos grupos espaciales se puede explicar mediante el desplazamiento de los oxígenos (O3) ecuatorialmente coordinados a rutenio, lo que da lugar a la rotación del octaedro de coordinación de rutenio.

Huang encontró que el parámetro térmico para el oxígeno 3 mostraba un valor muy elevado ($B = 2.61 \text{ \AA}$), por lo que se modeló la estructura dejando libre la posición de este átomo. Con esto, se encontró que al cambiar de un sitio cristalográfico $8g$ con coordenadas $(\frac{1}{2}, 0, z)$ en la estructura ideal, a un sitio $16n$ con coordenadas $(\frac{1}{2}, y, z)$, el parámetro térmico disminuye de manera considerable ($B = 0.6 \text{ \AA}$). Este cambio de posición para el oxígeno genera que el octaedro rote respecto a la posición ideal alrededor de 7° en el plano ab , generando una supercelda que contiene 4 unidades de fórmula, Z , por celda unitaria y adoptando un grupo espacial Pbn (Huang et al., 1998). Como se puede observar en la tabla 8, esta rotación provoca un cambio en la simetría del sistema, que pasa de ser tetragonal a adoptar una simetría ortorrómbica, mientras que los parámetros de red varían como $a = b = a(2)^{\frac{1}{2}}$ con parámetros de red $a = 5.5016 \text{ \AA}$, $b = 5.5016 \text{ \AA}$ y $c = 20.7194 \text{ \AA}$.

La secuencia de la estrategia de refinamiento consistió en ajustar, a partir de los modelos iniciales, la escala, el ruido, el cero, los parámetros de red, las posiciones atómicas, la ocupación y los parámetros térmicos, iniciando con los átomos ligeros.

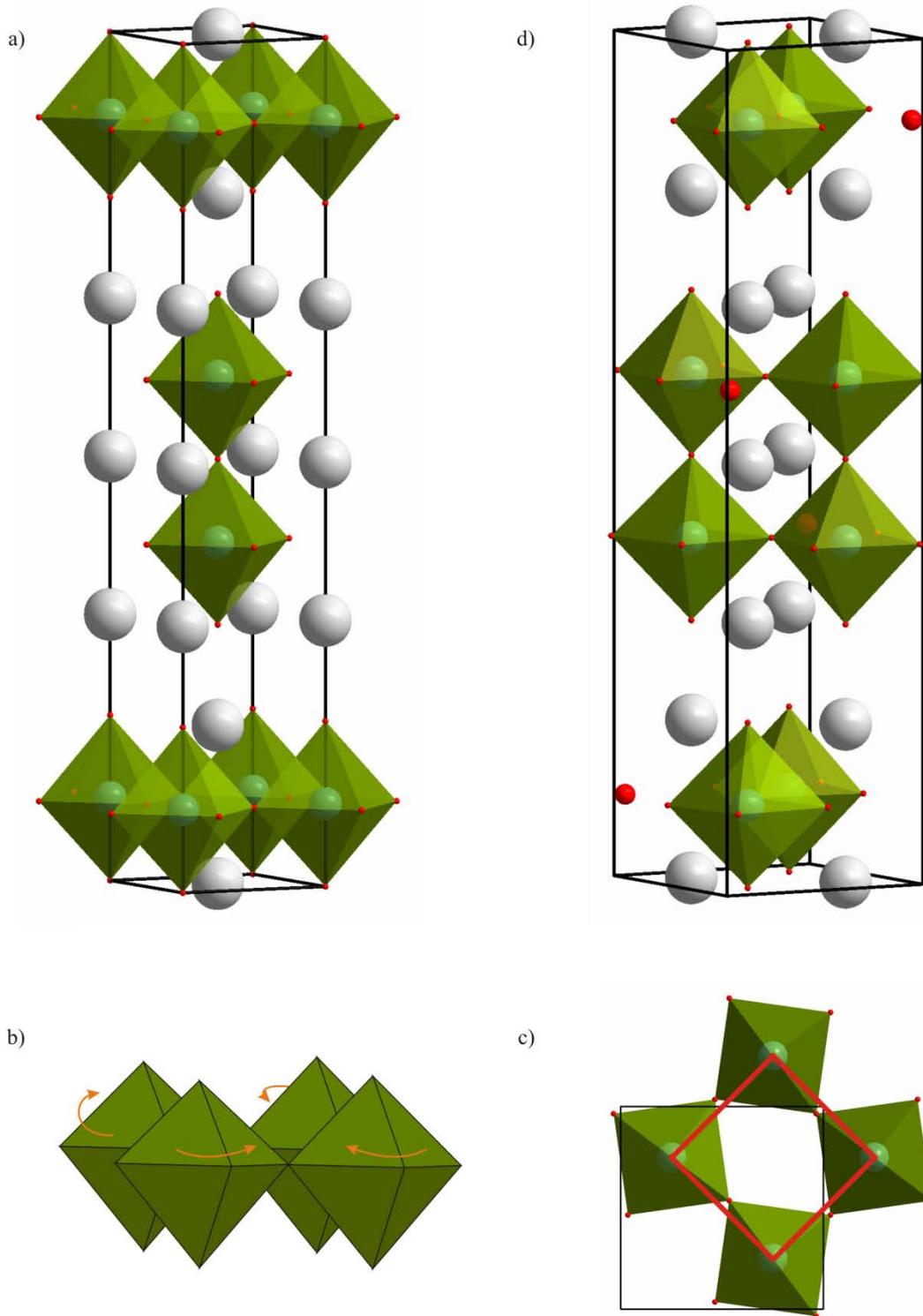


Figura 24. Relación entre la celda unitaria a) $I4/mmm$ y la celda unitaria d) Pbn . La figura b) muestra la rotación de una capa de octaedros sobre el plano ab , en la figura c) se muestra la orientación de estos octaedros después de la rotación vistos a lo largo del eje c . El cuadro rojo representa la celda unitaria para el grupo espacial $I4/mmm$ mientras que el cuadro negro representa la celda unitaria para el grupo espacial Pbn .

Al realizar el refinamiento de Rietveld se tuvo especial cuidado al momento de refinar los parámetros térmicos de los oxígenos (principalmente O3), ya que estos son los que dan lugar al cambio de simetría reportado anteriormente. Los resultados obtenidos muestran que el modelo que mejor ajusta a los compuestos estudiados corresponde al grupo espacial $I4/mmm$ (tabla 9). Es necesario señalar que al realizar el refinamiento utilizando como modelo inicial el grupo espacial Pbn , no se logró alcanzar la convergencia para ninguno de los compuestos analizados. Al momento de variar los parámetros de red, el ajuste divergía. Debido a este comportamiento, se probó otra estrategia de refinamiento, que consistió en mantener fijos los parámetros de red y variar los parámetros restantes (en el orden mencionado anteriormente), lo que nos permitió llegar hasta los parámetros térmicos, donde nuevamente los parámetros R_{wp} y χ^2 aumentaron y el refinamiento divergió nuevamente. La figura 25 muestra los resultados gráficos de cada uno de los refinamientos realizados sobre las muestras de $Sr_3Ru_2O_7$ reducidas.

Tabla 9. Valores de ajuste para los dos modelos utilizados en el refinamiento estructural por el método de Rietveld. (La composición de cada uno de los compuestos estudiados está hecha con base en los estudios potenciométricos).

Compuesto	G. E. $I4/mmm$		G. E. Pbn	
	R_{wp}	χ^2	R_{wp}	χ^2
$Sr_3Ru_2O_7$	9.68	2.62	21.23	4.21
$Sr_3Ru_2O_{6.83}$	9.27	2.35	31.41	3.98
$Sr_3Ru_2O_{6.77}$	12.93	3.41	29.04	5.73
$Sr_3Ru_2O_{6.72}$	11.92	3.27	29.27	6.82
$Sr_3Ru_2O_{6.6}$	9.46	2.34	21.38	3.94
$Sr_3Ru_2O_{6.53}$	11.15	2.88	35.44	5.02

Los valores reportados en la tabla 9 para los parámetros de ajuste corresponden a los obtenidos una vez concluido el refinamiento para el grupo espacial $I4/mmm$, mientras que

para el grupo espacial Pbn se reportan los valores mínimos de R_{wp} y χ^2 antes de que el refinamiento divergiera.

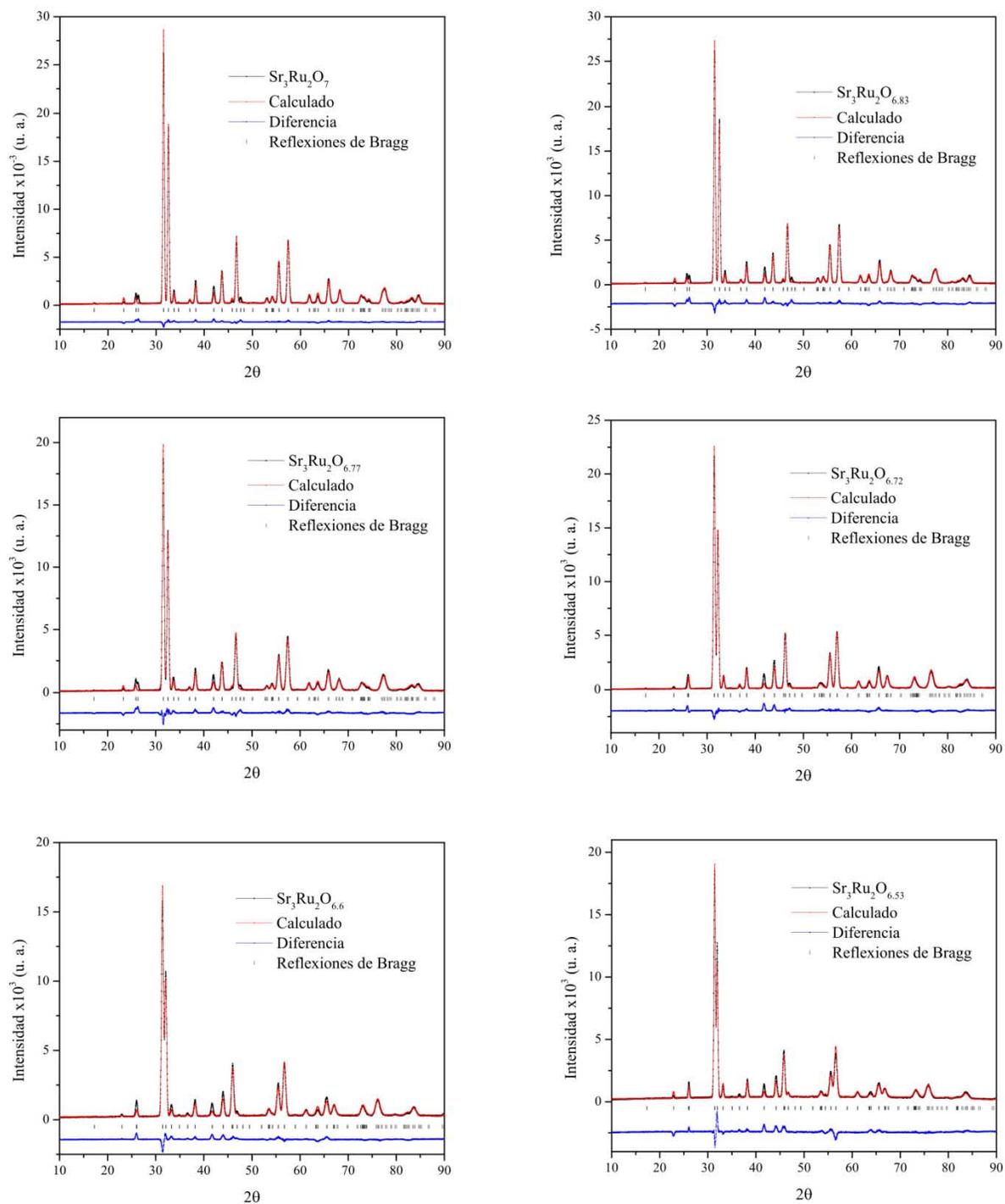


Figura 25. Resultados gráficos del refinamiento estructural por el método de Rietveld para los sistemas estudiados.

Como se puede observar en la tabla 10, los parámetros térmicos presentan valores similares a los reportados previamente para este tipo de sistemas a partir de un difractograma de polvos. En esta tabla se puede observar que al disminuir la cantidad de oxígeno, el parámetro de red a aumenta mientras que c disminuye, lo cual implica una extracción anisotrópica de los oxígenos coordinados axialmente al átomo de rutenio (Tsujimoto et al., 2007). Este comportamiento también es observado en sistemas no estequiométricos como $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.65$) (Poltavets, Lokshin, Egami, & Greenblatt, 2006), así como en sistemas en los que se obtienen capas infinitas a partir de compuestos en los que el metal se encuentra en coordinación octaédrica SrFeO_2 (Tsujimoto et al., 2007), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ (Poltavets, Lokshin, Dikmen, et al., 2006) y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$ (Denis Romero et al., 2013).

Este comportamiento (figura 26) se puede explicar mediante el proceso que se lleva a cabo para mantener la electroneutralidad del compuesto. Conforme se pierde oxígeno, comienza a reducirse parte del Ru^{4+} a Ru^{3+} . Mientras mayor sea la pérdida de oxígeno, mayor cantidad de Ru^{3+} está presente en el cristal, por lo que la celda se expande sobre el parámetro de red a debido a la diferencia entre los radios iónicos (Ru^{4+} : 0.76 Å y Ru^{3+} : 0.82 Å) (Shannon, 1976).

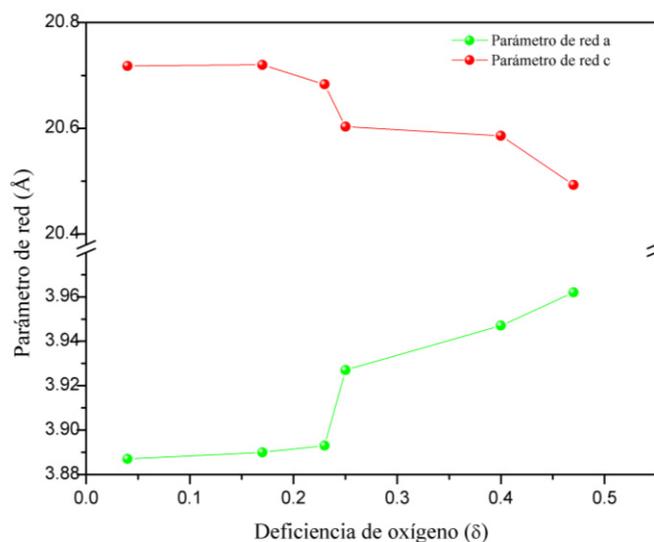


Figura 26. Parámetros de red en función del contenido de oxígeno.

Tabla 10. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de Rietveld para los compuestos reducidos.

<i>Tiempo de reducción</i>	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	
(δ)	(0.17)	(0.23)	(0.28)	(0.40)	(0.47)	
Composición química	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.83}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.77}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.72}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.6}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.53}	
Átomo	Parámetros cristalográficos					
	<i>a</i> (Å)	3.890 (6)	3.893 (4)	3.927 (3)	3.947 (5)	3.962 (3)
	<i>c</i> (Å)	20.720 (7)	20.683 (4)	20.603 (6)	20.586 (2)	20.493 (4)
Sr1	<i>B</i> (Å ²)	0.68 (3)	0.72 (4)	0.71 (2)	0.75 (3)	0.65 (3)
	<i>z</i>	0.6864 (4)	0.6859 (3)	0.6867 (5)	0.6871 (3)	0.6862 (3)
Sr2	<i>B</i> (Å ²)	0.52 (3)	0.41 (4)	0.55 (2)	0.42 (3)	0.48 (3)
Ru	<i>B</i> (Å ²)	0.48 (4)	0.51 (3)	0.38 (4)	0.57 (3)	0.61 (3)
	<i>z</i>	0.0975 (3)	0.0976 (6)	0.0972 (4)	0.0981 (3)	0.0975 (6)
O1	<i>B</i> (Å ²)	0.73 (2)	1.01 (3)	0.84 (3)	0.75 (5)	0.88 (3)
	SOF	0.93 (4)	0.90 (2)	0.85 (3)	0.84 (5)	0.86 (3)
O2	<i>B</i> (Å ²)	0.49 (5)	0.42 (4)	0.67 (2)	0.73 (4)	0.56 (5)
	<i>z</i>	0.1948 (1)	0.1941 (3)	0.1938 (4)	0.1927 (5)	0.1924 (2)
	SOF	0.99 (4)	0.92 (3)	0.88 (4)	0.83 (2)	0.80 (5)
O3	<i>B</i> (Å ²)	0.57 (3)	0.68 (4)	0.61 (3)	0.71 (4)	0.66 (5)
	<i>z</i>	0.096 (2)	0.104 (5)	0.098 (4)	0.106 (3)	0.103 (2)
	SOF	0.97 (1)	0.98 (3)	0.95 (2)	0.94 (5)	0.96 (3)
	<i>R_{wp}</i>	9.27	12.93	11.92	9.46	11.15
	<i>R_B</i>	6.65	7.21	6.02	7.48	8.36
	χ^2	2.75	3.41	2.98	3.07	3.87

A diferencia del incremento en el parámetro de red a , se observa que el parámetro de red c disminuye conforme se pierde oxígeno, lo cual parece contradictorio con lo mencionado anteriormente, ya que si pensamos solamente en el proceso de reducción de rutenio y su consecuente aumento de tamaño, esperaríamos, al igual que sobre el parámetro de red a , un aumento para el parámetro de red c . Para explicar este comportamiento debemos tomar en cuenta los valores obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld para la ocupación de los oxígenos. Como se puede ver en la tabla 10, los oxígenos que se pierden son los que se encuentran coordinados axialmente a rutenio (O1 y O2). La pérdida de estos oxígenos generan cargas parciales en los planos que se encuentran formando la estructura, lo cual provoca una atracción entre los planos $[\text{SrO}_2]^{\delta+}$ y $[\text{RuO}_2]_{\text{ax}}^{\delta-}$. El mismo comportamiento se puede esperar entre los planos $[\text{SrO}_1]^{\delta+}$ y $[\text{RuO}_2]_{\text{eq}}^{\delta-}$. Este análisis es comparable al realizado por Goodenough en cupratos superconductores (J B Goodenough, 1990).

Recientemente, Shaked, H. y colaboradores (Shaked et al., 2000) realizaron un estudio en el que se somete al sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ a presiones externas uniaxiales y observaron que el parámetro de red c disminuye de manera lineal al aumentar la presión ejercida a lo largo de ese mismo eje. Con estos resultados y el comportamiento que presenta el parámetro de red c , podemos pensar a las vacancias de oxígeno como un equivalente de presión química ejercida a lo largo del eje c (dirección en la que tienen lugar las pérdidas de oxígeno). Si asumimos un comportamiento lineal entre la presión ejercida y la compresibilidad del parámetro de red, como lo propone Shaked, tenemos

$$\kappa_c = - \frac{dc(P)/dP}{c_{(0)}}$$

Donde κ_c es la compresibilidad del eje c , $dc(P)/dP$ representa el cambio del parámetro con respecto a la presión ejercida y $c_{(0)}$ el parámetro cuando no existe presión, obtenemos presiones de 0.0, 1.02, 3.32, 4.3 y 6.5 GPa para los compuestos no estequiométricos. Estos valores serán retomados más adelante cuando se discuta el modelo de suma de valencias.

Si se analiza más a detalle la ocupación de los átomos de oxígeno, se puede observar que los oxígenos coordinados axialmente al rutenio (O1 y O2) se pierden simultanea e indistintamente, dando lugar a un cambio en las distancias promedio de enlace Ru-O. En la tabla 11 se muestran las distancias obtenidas para todos los enlaces en cada uno de los compuestos sintetizados.

Tabla 11. Distancias de enlace obtenidas mediante el refinamiento estructural para los compuestos estudiados en este trabajo.

Enlace	Sr ₃ Ru ₂ O ₇	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.83}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.77}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.72}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.6}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.53}
Sr1-O1 (x1)	2.4724	2.4555	2.4870	2.5194	2.5369	2.4806
Sr1-O1 (x4)	2.7570	2.7560	2.7576	2.7785	2.7927	2.8579
Sr1-O2 (x4)	2.7132	2.7049	2.5833	2.7084	2.5760	2.8157
Sr2-O2 (x8)	2.7831	2.7823	2.7815	2.7902	2.8427	2.8896
Sr2-O3 (x4)	2.7402	2.7509	2.7531	2.7771	2.7915	2.8026
Ru-O1 (x1)	2.0470	2.0407	2.0147	2.0020	1.9927	1.9764
Ru-O2 (x1)	1.9950	1.9960	1.9903	1.9330	1.9277	1.9231
Ru-O3 (x4)	1.9560	1.9452	1.9543	1.9643	1.9903	1.9907

Como se puede ver en la figura 27, la distancia de enlace Ru-O1 y Ru-O2 decrece al incrementar la concentración de vacantes de oxígeno, mientras que la distancia Ru-O3 aumenta ligeramente. Para corroborar estos resultados, se realizó un análisis mediante la teoría BVS desarrollada por I. D. Brown (Ian David Brown, 2009). Este análisis consiste en determinar la “valencia” de cada enlace de acuerdo a la siguiente expresión

$$V_{ij} = e^{(R_0 - R_{ij})/b}$$

Aquí R_0 representa la distancia de enlace “ideal” entre los átomos i y j (obtenida de tablas (Brese & O’Keeffe, 1991b; I. D. Brown & Altermatt, 1985), R_{ij} corresponde a la distancia obtenida experimentalmente (refinamiento de Rietveld) entre los mismos átomos i y j , y b es una constante que refiere a la interacción entre ellos, en general, éste es un valor constante de 0.37 (Ian David Brown, 2009).

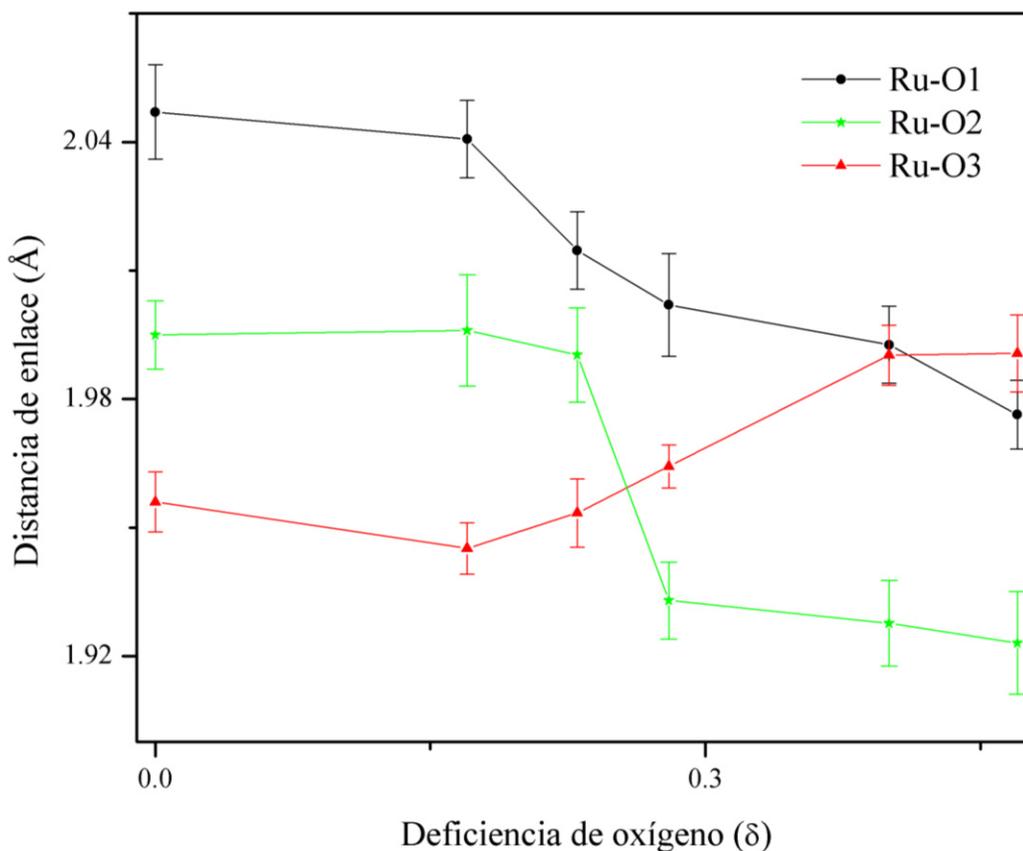


Figura 27. Distancias de enlace para Ru-O1, Ru-O2 y Ru-O3.

Así, la valencia total de un átomo viene dada por la ecuación

$$V_t = \sum_{i=1}^n V_{ij}$$

A partir de estas ecuaciones, se determinaron las valencias correspondientes para cada átomo de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$V_{Sr1} = (4 \cdot V_{Sr1-O1}) + (8 \cdot V_{Sr1-O3})$$

$$V_{Sr2} = (4 \cdot V_{Sr2-O2})_{eq} + (V_{Sr2-O2})_{ax} + (4 \cdot V_{Sr2-O3})$$

$$V_{Ru} = \%Ru^{3+} \left[(V_{Ru^{3+}-O1}) + (V_{Ru^{3+}-O2}) + (4 \cdot V_{Ru^{3+}-O3}) \right] + \%Ru^{4+} \left[(V_{Ru^{4+}-O1}) + (V_{Ru^{4+}-O2}) + (4 \cdot V_{Ru^{4+}-O3}) \right]$$

$$V_{O1} = (4 \cdot V_{O1-Sr1}) + \% Ru^{3+} (2 \cdot V_{O1-Ru^{3+}}) + \% Ru^{4+} (2 \cdot V_{O1-Ru^{4+}})$$

$$V_{O2} = (4 \cdot V_{O2-Sr2})_{eq} + (V_{O2-Sr2})_{ax} + \% Ru^{3+} (V_{O2-Ru^{3+}}) + \% Ru^{4+} (V_{O2-Ru^{4+}})$$

$$V_{O3} = (2 \cdot V_{O3-Sr1}) + (2 \cdot V_{O3-Sr2}) + \% Ru^{3+} (2 \cdot V_{O3-Ru^{3+}}) + \% Ru^{4+} (2 \cdot V_{O3-Ru^{4+}})$$

Donde el porcentaje de Ru^{3+} y Ru^{4+} se obtuvo a partir de la estequiometría encontrada mediante las titulaciones potenciométricas de cada uno de los compuestos analizados.

Una vez obtenidas las valencias mediante el modelo de suma de valencias, se calculó el índice de inestabilidad global G de acuerdo a la siguiente expresión

$$G = \left(\sum_i \frac{d_i^2}{N} \right)^{1/2}$$

en donde d_i representa la diferencia entre la valencia obtenida mediante este modelo y la valencia esperada, mientras que N representa el número de átomos fórmula. Cuando este índice se encuentra entre 0 y 0.1 u.v. (unidades de valencia), el modelo establece que la estructura es estable y no presenta tensiones. Cuando se encuentra entre 0.1 y 0.2 u.v., se dice que la estructura es correcta, pero ésta presenta tensiones internas, mientras que si el índice de inestabilidad global es superior a 0.2 u.v., es probable que la estructura planteada sea incorrecta o presente poca estabilidad.

En la tabla 12 se muestran las valencias obtenidas para cada átomo en cada uno de los compuestos, así como el índice de inestabilidad global G .

Como se puede ver, todos los compuestos obtenidos presentan un índice de inestabilidad global entre 0.1 y 0.2 u.v., lo que confirma que la estructura propuesta es correcta y presenta tensiones internas. Que este índice este por encima de 0.1 u.v. era de esperarse, ya que los compuestos reducidos presentan gran cantidad de defectos (vacancias de oxígeno), así como valencia mixta para el átomo de rutenio, lo que genera una gran cantidad de tensiones internas dentro de la estructura.

Tabla 12. Valencias obtenidas para cada átomo mediante la teoría BVS.

Compuesto	V_{Ru}	V_{Sr1}	V_{Sr2}	V_{O1}	V_{O2}	V_{O3}	G
$Sr_3Ru_2O_7$	4.08	1.89	2.06	1.71	2.31	2.01	0.13
$Sr_3Ru_2O_{6.83}$	4.06	1.93	2.05	1.67	2.18	1.97	0.11
$Sr_3Ru_2O_{6.77}$	4.00	2.21	1.73	1.66	2.20	1.98	0.15
$Sr_3Ru_2O_{6.72}$	4.02	1.81	1.97	1.61	2.07	2.13	0.13
$Sr_3Ru_2O_{6.6}$	3.79	2.12	1.77	1.67	2.02	2.10	0.13
$Sr_3Ru_2O_{6.53}$	3.78	1.99	1.62	2.08	1.72	2.08	0.15

Tomando en cuenta la propuesta realizada por Mohammadizadeh y Akhavan (Mohammadizadeh & Akhavan, 2005), la cual sugiere que el parámetro b en el modelo BVS no es una constante para un compuesto sometido a una presión externa (YBCO en el trabajo que ellos realizaron) y que éste debe disminuir conforme se aumenta la presión sobre el compuesto, y retomando la idea de que la presencia de defectos dentro de la estructura se puede entender como una presión química uniaxial a lo largo del eje c para los compuestos $Sr_3Ru_2O_{7-\delta}$, se realizó un ajuste del parámetro b con base en los valores experimentales obtenidos a través del refinamiento estructural y las titulaciones potenciométricas.

La tabla 13, así como la figura 28 muestran la variación del parámetro b en función del parámetro de red c y de la presión química provocada por la deficiencia de oxígeno en cada uno de los compuestos. Como se puede ver, el variar este parámetro en función de la presión mejora el modelo BVS para estos sistemas, por lo que se propone un estudio más minucioso para diferentes compuestos sometidos a presión (externa o química) para determinar el valor más adecuado para el parámetro b en cada caso.

Tabla 13. Variación del parámetro b .

Compuesto	Valencia Ru*	b (reportada)	b (propuesta)
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	4	0.37	0.39
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.83}$	3.83	0.37	0.39
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.77}$	3.77	0.37	0.36
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.72}$	3.72	0.37	0.343
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.6}$	3.6	0.37	0.31
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.53}$	3.53	0.37	0.269

Valores utilizados: $R_0(\text{Ru}^{4+})$: 1.834 Å, $R_0(\text{Ru}^{3+})$: 1.77 Å; *Obtenida mediante titulación potenciométrica.

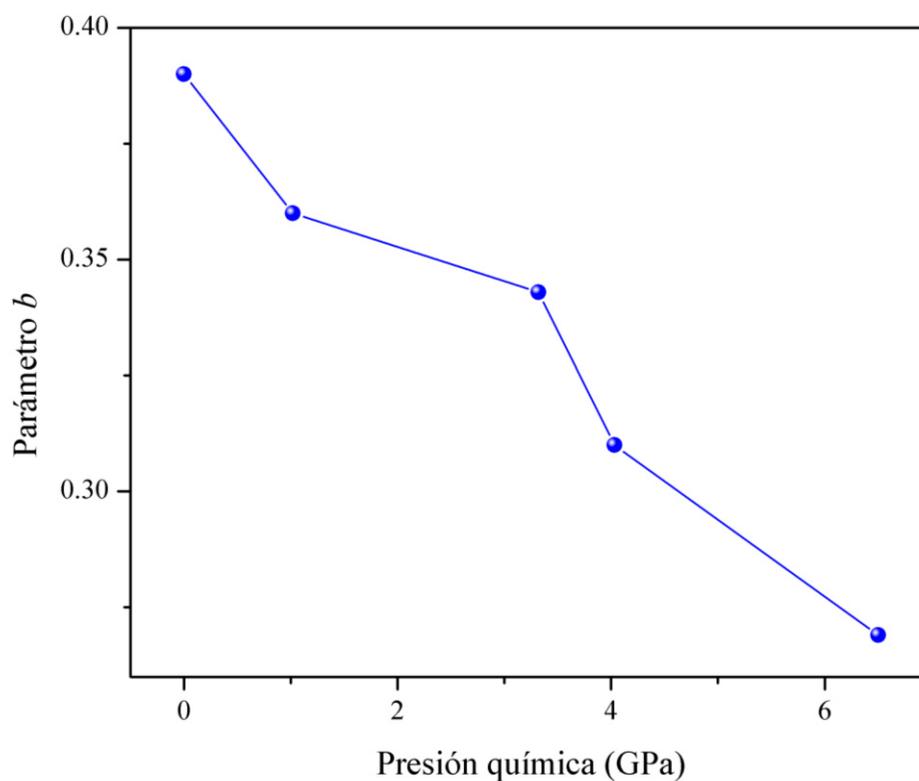
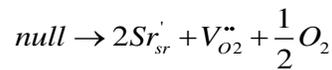
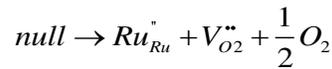
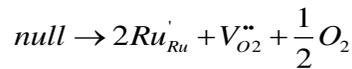
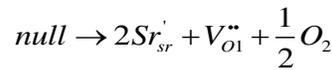
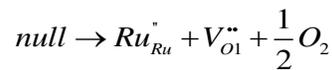
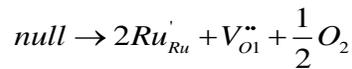


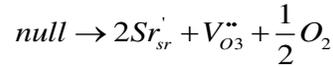
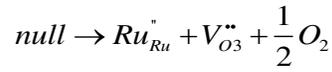
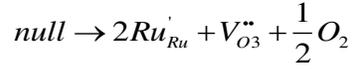
Figura 28. Variación del parámetro b en función de la presión química para las fases reducidas.

3.3. Contenido de oxígeno.

El contenido de oxígeno, así como la determinación de los oxígenos (por sitio cristalográfico) que se pierden durante el proceso de reducción, se determinó en primera instancia mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld. Sin embargo, es sabido que cuando se refina una estructura a partir de un patrón de difracción de rayos X obtenido a partir de polvos, la dispersión debida a átomos ligeros es mucho menor que aquella que presentan los átomos pesados, lo que genera que los resultados obtenidos para los parámetros térmicos y de ocupación para átomos ligeros (en nuestro caso oxígeno) no sean completamente confiables. Con esto en mente, se realizaron cálculos atomísticos para determinar cuál es el proceso energéticamente favorable para el proceso de reducción, es decir, qué oxígenos (cristalográficos) son los que requieren menor energía para generar una vacancia y al mismo tiempo ver qué proceso de reducción es el que se lleva a cabo para compensar la carga por la pérdida de oxígeno.

Para esto, se calculó la energía involucrada en cada uno de los procesos que se presentan a continuación (en notación de Kroger-Vink) (Kröger & Vink, 1956):





En donde *null* se refiere al cristal sin defectos, mientras que M'_M representa un átomo M con estado de oxidación menor al átomo original y V''_O representa la formación de una vacancia de oxígeno.

Estos procesos implican la formación de una vacancia de oxígeno (O1, O2 u O3), y la reducción de alguno de los cationes presentes ($Ru^{4+} \rightarrow Ru^{3+}$, $Ru^{4+} \rightarrow Ru^{2+}$ o $Sr^{2+} \rightarrow Sr^+$) para mantener la electroneutralidad del cristal a partir de un cristal ideal de $Sr_3Ru_2O_7$.

A partir de los resultados obtenidos (tabla 14) se puede ver que el proceso de generar una vacancia en un oxígeno axial, ya sea que se pierda O1 u O2 involucra prácticamente la misma energía (la diferencia entre ellos es ≈ 0.03 eV) mientras que la pérdida de O3 (oxígeno ecuatorial) aumenta alrededor de 0.8 eV con respecto a los axiales, lo cual está en congruencia con los resultados obtenidos mediante el refinamiento estructural.

Respecto a la compensación de carga para mantener la electroneutralidad, el proceso energéticamente favorable es la reducción de Ru^{4+} a Ru^{3+} . En este caso, la diferencia de energía entre este proceso y la formación de Ru^{2+} es de aproximadamente 15 eV, mientras que la formación de Sr^+ requiere aproximadamente 25 eV de energía adicional respecto a la formación de Ru^{3+} en la estructura.

De acuerdo con estos resultados y los obtenidos anteriormente, se plantea la estructura mostrada en la figura 29, en la cual se muestran los sitios donde se presentan las vacancias de oxígeno; como se puede ver en esta estructura, el rutenio puede presentar una coordinación octaédrica si alrededor de él no se presentan vacancias, o una coordinación de pirámide de base cuadrada cuando alrededor de él existe una vacancia,

mientras que si alrededor del átomo de rutenio existen 2 vacancias su coordinación es cuadrada. Retomando lo descrito en la introducción, esta estructura se puede ver entonces como una combinación de las fases T, T' y T*.

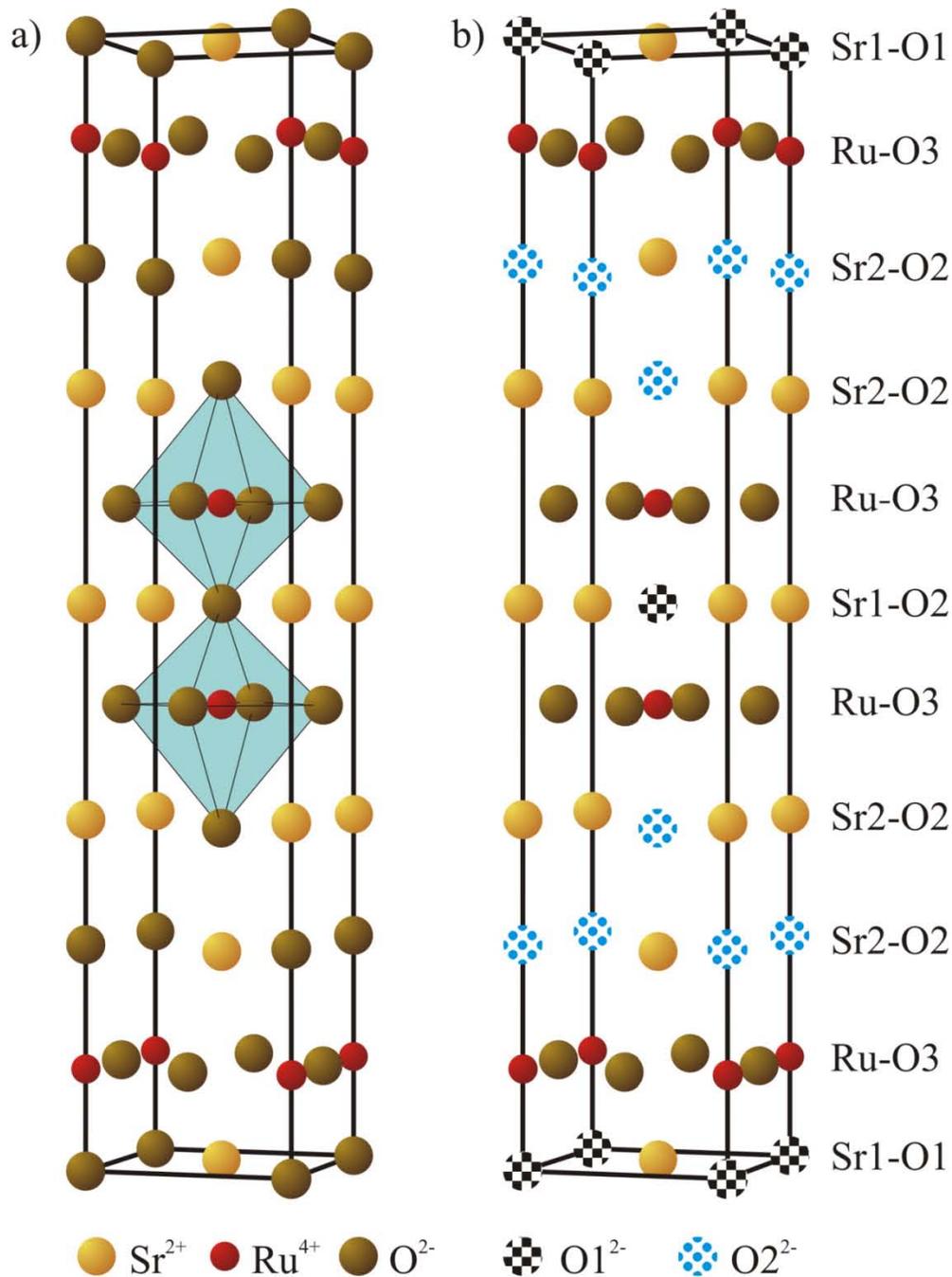


Figura 29. Estructura a) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ y b) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, donde se muestran los defectos en los oxígenos axialmente coordinados a rutenio.

Tabla 14. Energía involucrada en la formación de vacancias de oxígeno.

Proceso propuesto	Energía involucrada (eV/formula unidad)
$null \rightarrow 2Ru'_{Ru} + V_{O1}'' + \frac{1}{2}O_2$	-19.3556
$null \rightarrow Ru''_{Ru} + V_{O1}'' + \frac{1}{2}O_2$	-4.4249
$null \rightarrow 2Sr'_{Sr} + V_{O1}'' + \frac{1}{2}O_2$	8.5034
$null \rightarrow 2Ru'_{Ru} + V_{O2}'' + \frac{1}{2}O_2$	-19.3376
$null \rightarrow Ru''_{Ru} + V_{O2}'' + \frac{1}{2}O_2$	-4.3890
$null \rightarrow 2Sr'_{Sr} + V_{O2}'' + \frac{1}{2}O_2$	8.5213
$null \rightarrow 2Ru'_{Ru} + V_{O3}'' + \frac{1}{2}O_2$	-18.8770
$null \rightarrow Ru''_{Ru} + V_{O3}'' + \frac{1}{2}O_2$	-3.4678
$null \rightarrow 2Sr'_{Sr} + V_{O3}'' + \frac{1}{2}O_2$	8.8920

Los resultados obtenidos mediante este análisis parecen sugerir que la formación de defectos en este sistema es energéticamente favorable cuando el proceso para compensar la carga se realiza mediante la reducción de rutenio, ya sea que pase a un estado de oxidación 3+ o 2+. Sin embargo, hay que puntualizar que este análisis supone a la estructura como un conjunto de esferas rígidas y realiza un análisis completamente clásico, junto con esto, los valores utilizados para la compensación de carga corresponden a las energías de ionización de átomos aislados, por lo que en este trabajo solamente se usa como guía para determinar la energía involucrada en la generación de vacancias y no se puede hacer un análisis más a fondo.

Adicionalmente, se realizaron estudios de resonancia paramagnética electrónica para comprobar la presencia de Ru^{3+} en los compuestos reducidos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 30, en la que se puede ver claramente que para el compuesto estequiométrico $Sr_3Ru_2O_7$ no existe una señal debido a que este compuesto contiene

solamente Ru^{4+} , el cual es silente en la banda X, en la cual fueron realizados los análisis, debido al acoplamiento el momento de espín y el momento orbital (Hosokawa, Fujinami, & Kanai, 2005), mientras que para los compuestos en los que existe deficiencia de oxígeno se observa una señal correspondiente a Ru^{3+} , con lo cual se corroboran los cálculos atomísticos, en los que se predice que la compensación de carga debido a la pérdida de oxígeno se lleva a cabo mediante la reducción de Ru^{4+} a Ru^{3+} .

Las señales observadas en estos espectros aparecen aproximadamente en el mismo campo magnético aplicado y corresponden a valores de factor $g^{||} = 2.477$ y $g^{\perp} = 2.161$, teniendo un valor promedio de $\hat{g} = 2.27$.

En estudios realizados sobre un monocristal de PbTiO_3 dopado con Ru^{3+} se observaron valores de $g^{||} = 1.155$ y $g^{\perp} = 2.188$ asociados al mismo Ru^{3+} en un sitio octaédrico distorsionado. Los valores obtenidos en este trabajo son muy parecidos a los reportados por Chaudary y colaboradores en donde se analiza la reducción de Ru^{4+} a Ru^{3+} (Chaudhary, Mulla, Vijayamohanan, Hegde, & Srinivas, 2001). La diferencia en los valores obtenidos respecto al valor g asociado al electrón libre en estos compuestos se puede asociar con estados excitados de Ru^{3+} y a acoplamiento espín-orbital para cationes $4d$ (West, 1984; Yaremchenko, Kharton, Kovalevsky, Lapchuk, & Naumovich, 2000).

Este resultado también es congruente con lo observado mediante el refinamiento estructural, en el que se observa un aumento en el parámetro de red a , el cual fue adjudicado al aumento del radio atómico en los átomos de rutenio reducido dentro del cristal.

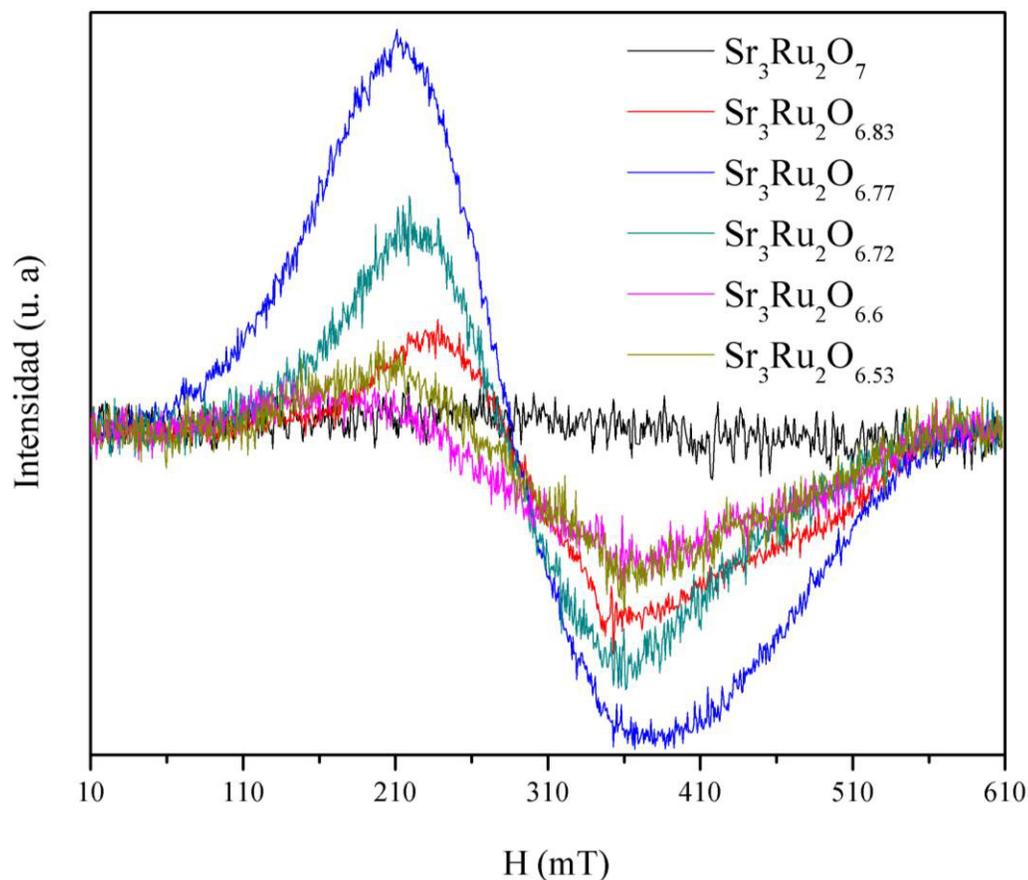


Figura 30. Resultados del estudio EPR realizados a temperatura ambiente.

Una vez corroborados los resultados correspondientes a los oxígenos que se pierden dentro de la estructura y sabiendo que el proceso de reducción que compensa la carga de estas vacancias es la reducción de Ru^{4+} a Ru^{3+} , se analizan los resultados obtenidos mediante titulaciones potenciométricas.

Este estudio se realizó disolviendo una fracción del compuesto en una disolución de SnCl_2 en HCl concentrado (Howe & Mercer, 1925; Howe, 1927). El cloruro de estaño sirve como agente reductor y cumple con dos funciones: la primera de ellas es ayudar a la disolución del compuesto y la segunda es asegurar que todo el rutenio presente en la solución se encuentre como Ru^{2+} .

Es importante mencionar que el cloruro de estaño se encuentra en exceso en HCl, por lo que al solvarse todo el compuesto, tenemos en solución Ru^{2+} y Sn^{2+} . Estas especies se cuantificaron mediante titulaciones potenciométricas utilizando $K_2Cr_2O_7$ como agente reductor y la figura 31 muestra las curvas de titulación obtenidas a partir de las cuales se determinó el volumen de equivalencia y a partir de él, el estado de oxidación promedio para rutenio.

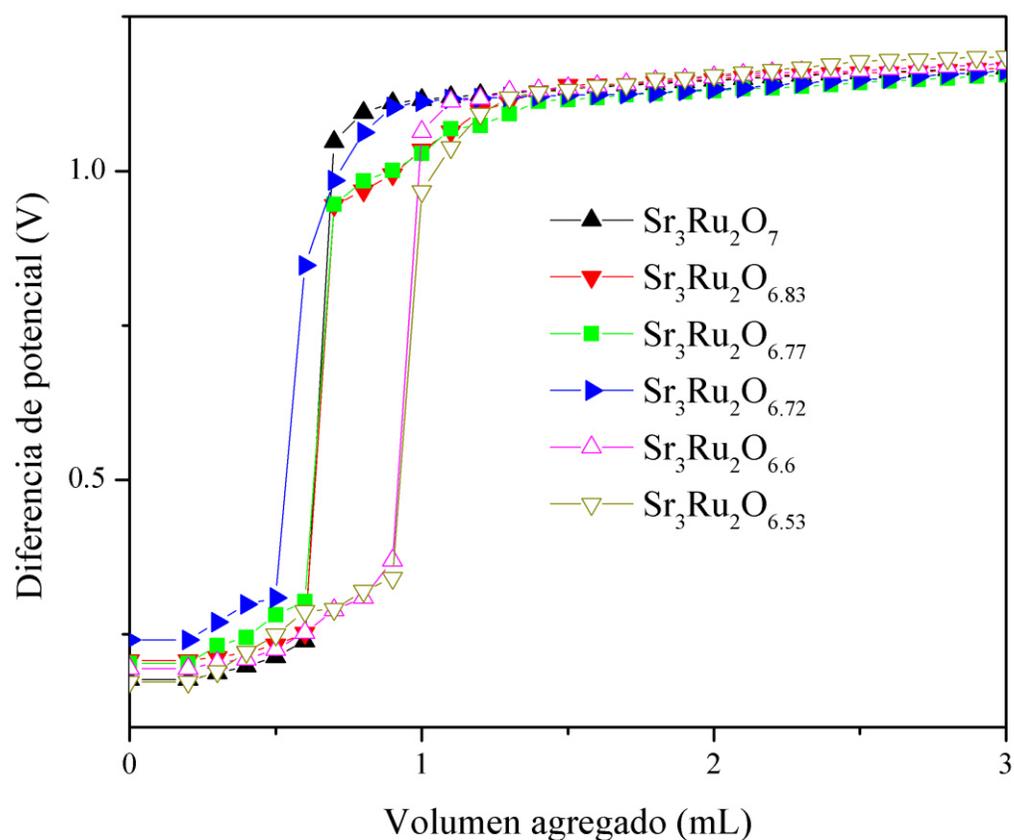


Figura 31. Curvas de titulación potenciométrica para cada uno de los compuestos obtenidos.

A partir del volumen de equivalencia es posible determinar la relación de Ru^{4+}/Ru^{3+} de acuerdo a las siguientes ecuaciones

$$|Sn^{2+}|_e = |Sn^{2+}|_t - \left(1 - \frac{x}{2}\right)$$

En donde $|Sn^{2+}|_e$ representa el estaño en solución después de disolver el compuesto $Sr_3Ru_2O_{7-\delta}$, $|Sn^{2+}|_t$ corresponde al total de estaño añadido a la solución y x representa la fracción de Ru^{3+} presente en el compuesto.

En la figura 32 se compara la cantidad de oxígeno presente en cada uno de los compuestos determinada tanto por titulaciones potenciométricas como por el refinamiento de Rietveld. Esta figura muestra la misma tendencia por ambos métodos, en ellas se puede observar que aunque los valores obtenidos no coinciden exactamente, la tendencia que siguen se mantiene para todos los compuestos. Como se discutió anteriormente, los resultados obtenidos mediante el refinamiento estructural no son muy confiables, por lo que todo el análisis se realiza con los datos obtenidos mediante las titulaciones potenciométricas.

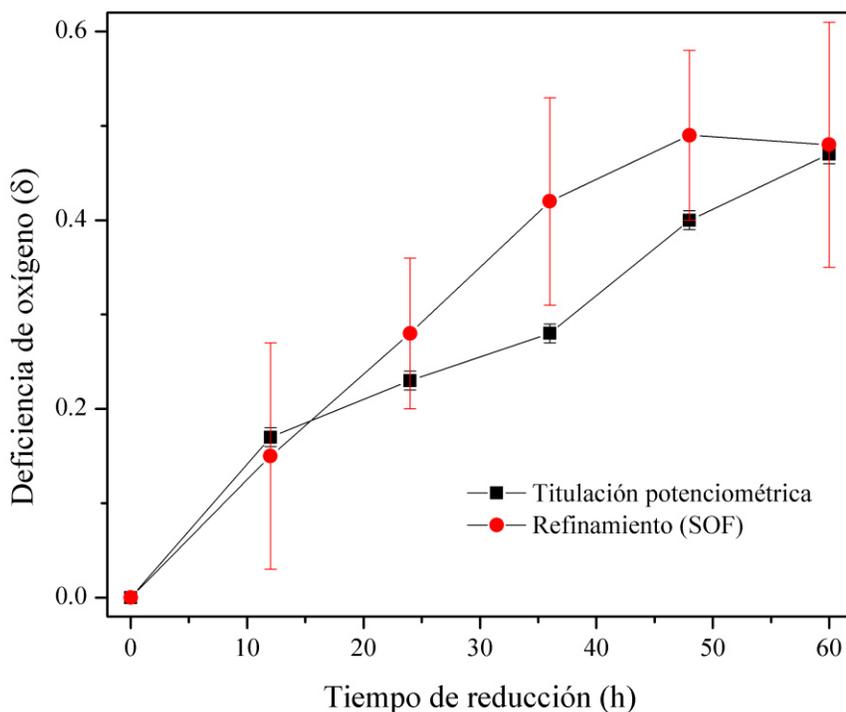


Figura 32. Comparación en el contenido de oxígeno obtenido mediante titulaciones potenciométricas y mediante el refinamiento de Rietveld (ocupación, SOF).

3.4. Propiedades eléctricas.

Los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura se muestran en la Figura 33. De ella se puede observar que todos los compuestos estudiados presentan un comportamiento metálico en todo el intervalo de medición (20-300 K). Sin embargo, un análisis más detallado muestra que conforme aumenta la cantidad de vacancias, la resistividad de los compuestos disminuye a altas temperaturas (200 K, 300 K) mientras que a bajas temperaturas la resistividad es muy similar entre todos los compuestos (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

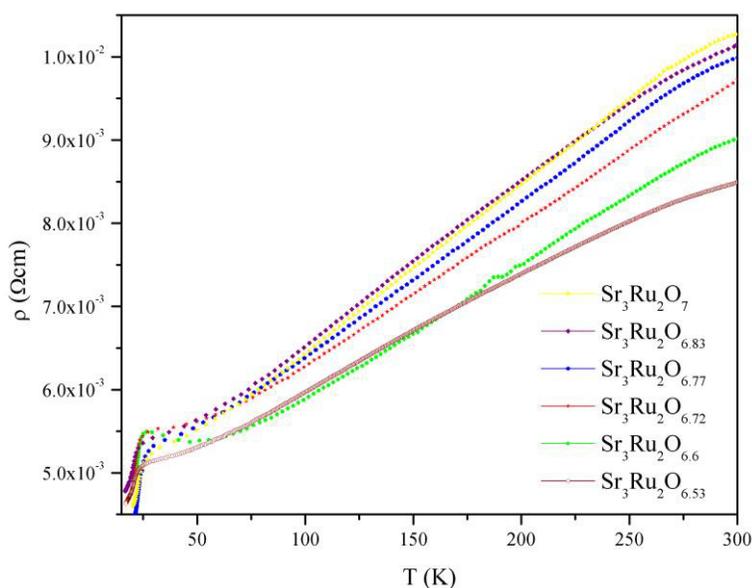


Figura 33. Resistividad eléctrica en función de la temperatura.

Para entender este comportamiento, se realizaron cálculos de densidad de estados electrónicos y de estructura de bandas para el compuesto estequiométrico y un compuesto cuya composición es de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ utilizando la paquetería Wien2K (Blaha et al., 2013). Las estructuras con las que se llevaron a cabo dichos cálculos se muestran en la Figura 35.

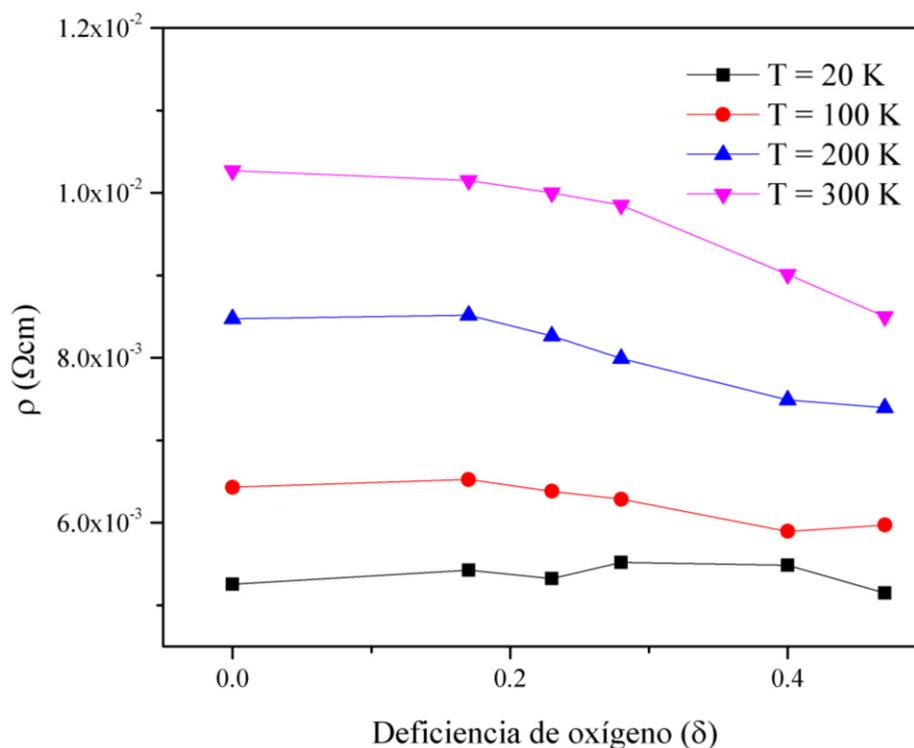


Figura 34. Resistividad eléctrica en función de la deficiencia de oxígeno.

Los resultados de la densidad de estados para cada una de las celdas se muestran en la figura 36. En ésta se puede observar que para ambos compuestos, la densidad de estados al nivel de Fermi se mantiene prácticamente constante (≈ 25 estados/eV). Se puede ver también en esta figura que los átomos que más aportan estados al nivel de Fermi son rutenio y oxígeno (O3), el cual se encuentra coordinado ecuatorialmente al átomo de rutenio formando las capas Ru-O a lo largo del plano ab , mientras que los átomos de estroncio y los oxígenos axialmente coordinados al rutenio prácticamente no contribuyen con estados al nivel de Fermi para las dos estructuras calculadas. Este resultado es congruente con las mediciones de resistividad en función de la temperatura, en donde se ve que la conductividad no varía de manera significativa conforme se generan vacancias de oxígeno.

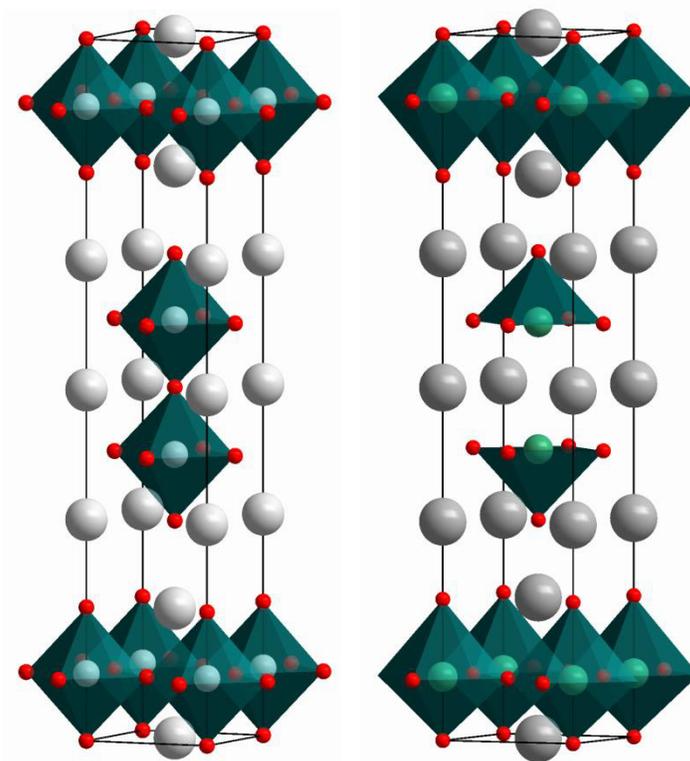


Figura 35. Estructuras utilizadas para los cálculos de estructura de bandas y densidad de estados. La figura de la izquierda muestra la celda utilizada para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ mientras que la figura de la derecha se utilizó para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$.

Las estructuras de bandas que se presentan en la figura 38, calculadas para las mismas estructuras muestran que la conducción se da principalmente en las direcciones paralelas al plano ab , que en la red recíproca corresponden a las direcciones $\Gamma \rightarrow X$, $X \rightarrow M$, $A \rightarrow R$ y $X \rightarrow \Gamma$, en donde se puede ver que existen bandas que cruzan el nivel de Fermi, mientras que en las direcciones que corren a lo largo del eje c ($Z \rightarrow \Gamma$, $M \rightarrow A$, $R \rightarrow X$ y $\Gamma \rightarrow Z$) no existen bandas que crucen el nivel de Fermi.

Si bien las estructuras de bandas para estos dos compuestos difieren, sobre todo a energías por debajo del nivel de Fermi, presentan en común que la conductividad se da principalmente en el plano ab .

Estudios realizados por Ikeda y colaboradores (Ikeda et al., 2000) en monocristales de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ han observado que el proceso de conducción es altamente anisotrópico, siendo

alrededor de 300 veces mayor sobre el plano ab con respecto al eje c para $T = 0.3$ K, mientras que la anisotropía disminuye a temperatura ambiente ($T = 300$ K) en donde la relación entre la conductividad en el plano ab es apenas 40 veces mayor que sobre el eje c .

Como se mencionó en la introducción, existen un sinnúmero de reportes que estudian el fenómeno del punto crítico cuántico para el sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, y en particular el grupo de trabajo de Grigera S. ha encontrado que el comportamiento de líquido de Fermi que presenta este compuesto se pierde en las vecindades del punto crítico cuántico, es decir, cuando el campo magnético externo se encuentra alrededor de $B = 7.7$ T (S. a Grigera et al., 2001). La figura 15 (ver página 28) muestra la variación del parámetro α representado en color como función de la temperatura y el campo magnético aplicado de acuerdo a la siguiente expresión

$$\rho(T) = \rho_{res} + AT^\alpha$$

En este diagrama se puede observar que cuando la temperatura es inferior a $T = 10$ K y el campo magnético no alcanza los 6 T, el parámetro $\alpha = 2$, lo que corresponde con un comportamiento de líquido de Fermi, mientras que cerca del punto crítico cuántico, el valor de este parámetro comienza a disminuir y el material se no comporta como un líquido de Fermi.

Por otro lado, Ikeda y colaboradores han encontrado un comportamiento de líquido de Fermi para este rutenato desde temperaturas cercanas a $T = 50$ K y hasta prácticamente $T \approx 0$ K (Ikeda et al., 2000).

Nuestras mediciones se realizaron sin presencia de campo magnético externo y se puede observar un cambio en el comportamiento de resistividad en función de la temperatura a partir de $T \approx 30$ K, por lo que se realizó un análisis a partir de esta temperatura para determinar si el sistema presenta un comportamiento de líquido de Fermi. Los ajustes realizados se muestran en la figura 37 y se puede observar que para todos ellos, con excepción del compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.6}$ se observa una buena correlación.

En la tabla 15 se puede observar que a bajas temperaturas la resistividad es proporcional al cuadrado de la temperatura como lo reportan los trabajos previos.

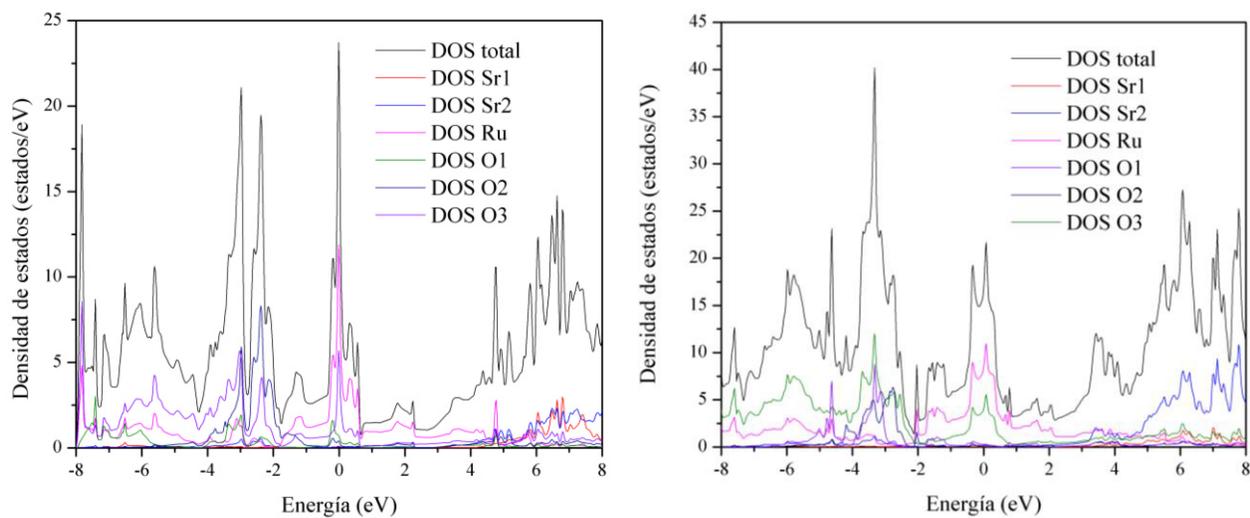


Figura 36. Densidad de estados para el compuesto Sr₃Ru₂O₇ y Sr₃Ru₂O_{6.5}.

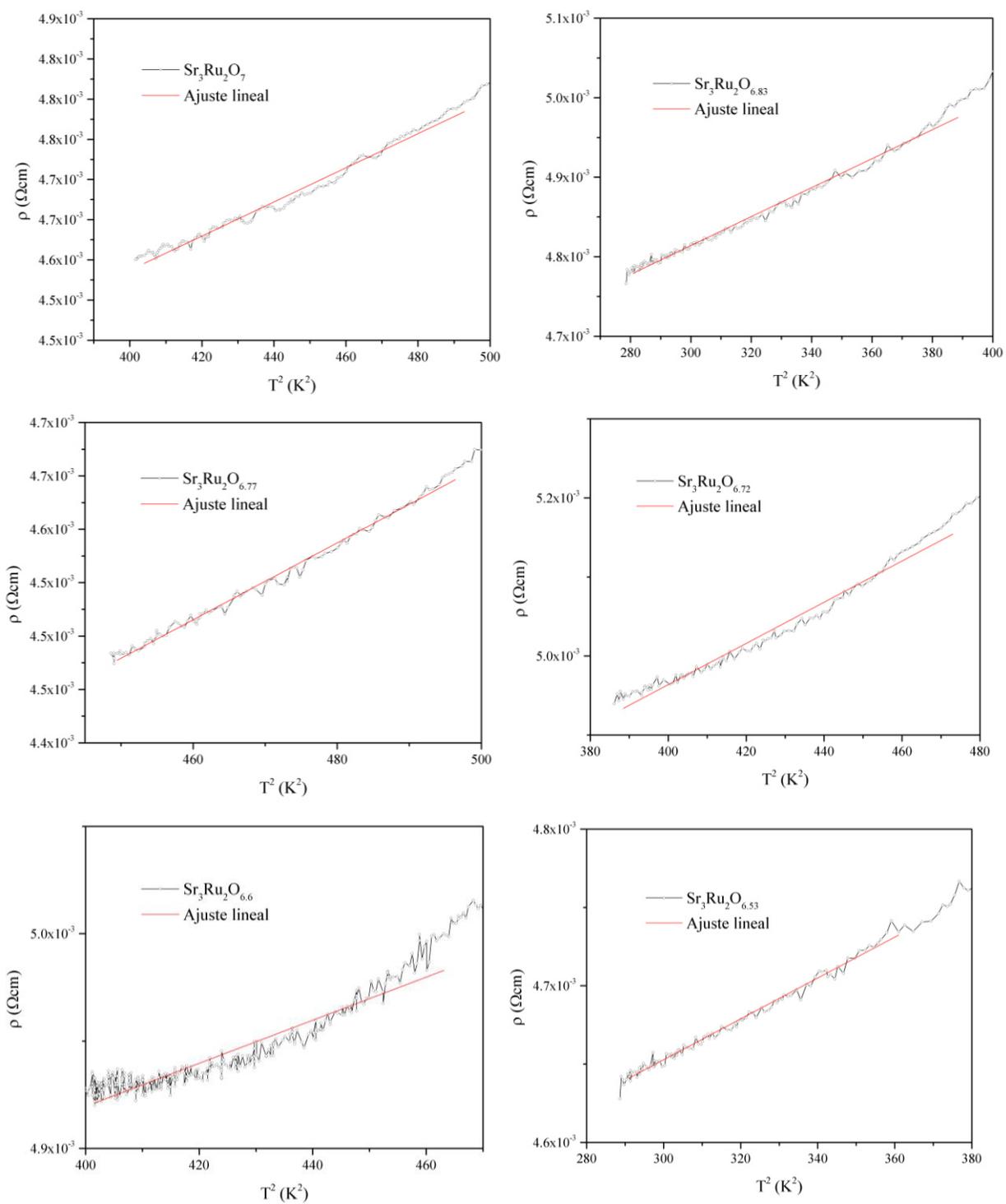


Figura 37. Ajuste de la resistividad en función de T^2 .

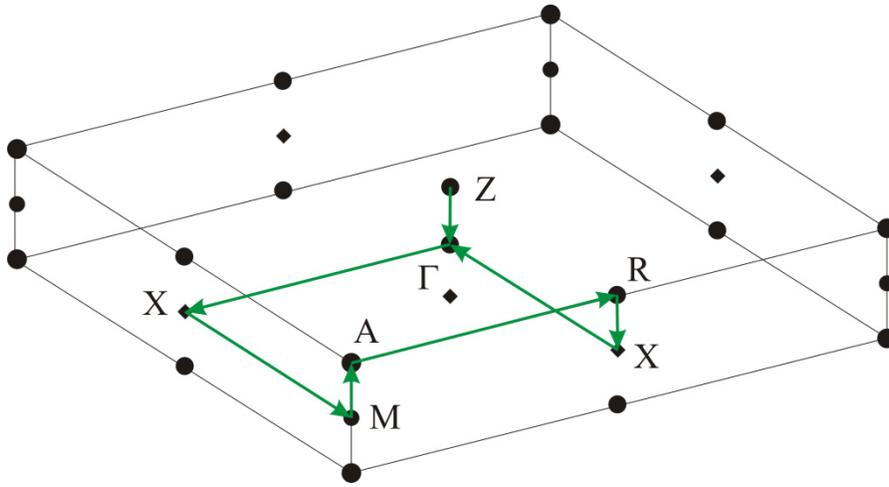
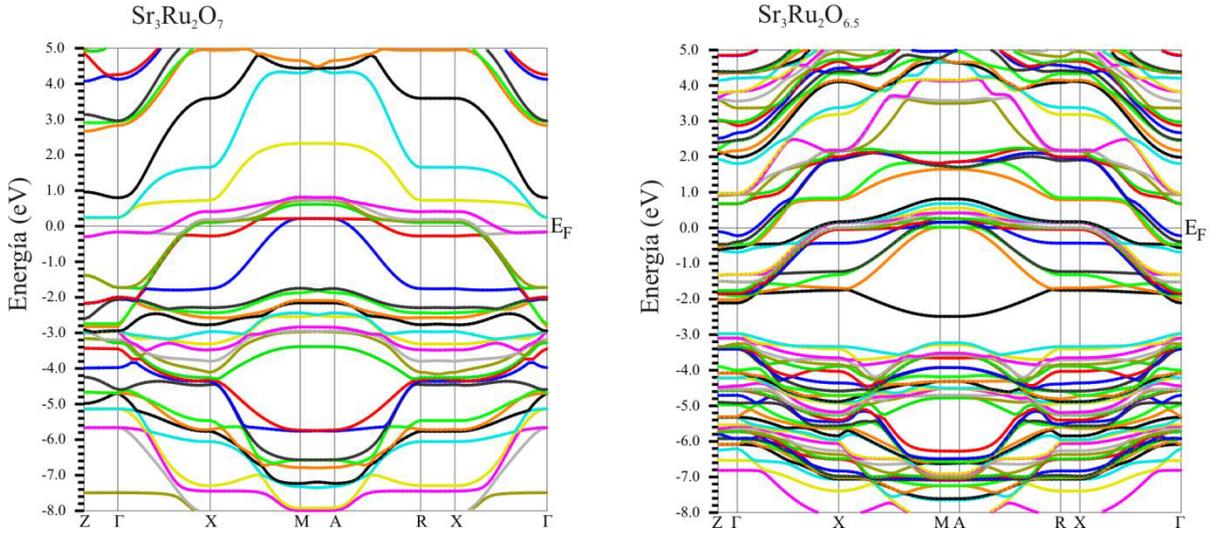


Figura 38. Estructura de bandas para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$. La imagen inferior muestra las direcciones en la red recíproca que se seleccionaron para el cálculo de bandas.

Tabla 15. Parámetros de ajuste para el modelo de líquido de Fermi.

Compuesto	A (K^{-1})	ρ_{res} (Ωcm)	r^2
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	2.2×10^{-4}	3.7×10^{-3}	0.991
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.83}$	1.8×10^{-4}	4.2×10^{-3}	0.994
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.77}$	3.6×10^{-4}	4.2×10^{-3}	0.995
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.72}$	2.7×10^{-4}	3.8×10^{-3}	0.988
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.6}$	1.0×10^{-4}	4.8×10^{-3}	0.888
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.53}$	1.3×10^{-4}	5.0×10^{-3}	0.994

Finalmente, si recurrimos a la regla de Matthiessen, que establece que la resistividad depende de factores térmicos (vibraciones de los átomos que conforman la red cristalina, dando lugar a la dispersión en el movimiento electrónico) y de factores independientes de la temperatura, como son los defectos intrínsecos del material como son vacancias, defectos de borde, dislocaciones, etc. Este último término, al ser independiente de la temperatura da lugar a la resistencia residual, por lo que la regla de Matthiessen se puede expresar como:

$$\rho = \rho_T + \rho_D + \rho_I + \dots$$

En donde ρ_T representa la resistividad térmica, mientras que ρ_D corresponde a la resistividad debida a los defectos del material y ρ_I refiere a la resistividad por impurezas, en general, ρ_D, ρ_I , en conjunto, dan lugar a la resistividad residual. En la tabla 15 se puede ver que el valor de la resistividad residual aumenta conforme aumenta el número de defectos en los compuestos estudiados lo cual es congruente con la regla de Matthiessen.

3.5. Propiedades magnéticas.

Por último, se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo la modalidad de zero field cooling (ZFC) en la que en ausencia de campo magnético externo se establece la temperatura a 2 K y una vez alcanzada esta, se aplica el campo magnético (10000 Oe) y se comienza a calentar el sistema de manera controlada hasta alcanzar una temperatura de 300 K. Una vez alcanzada esta temperatura y manteniendo el campo magnético, se comienza a descender nuevamente la temperatura en presencia del campo magnético hasta alcanzar nuevamente los 2 K (modalidad field cooling, FC).

Una vez completadas las mediciones, es necesario realizar una corrección para eliminar la contribución diamagnética debida a la repulsión que se genera entre los electrones apareados y el campo magnético aplicado. Esta corrección se realiza restando simplemente los valores para cada uno de los átomos presentes reportados en tablas al total de la susceptibilidad obtenida experimentalmente (Bain & Berry, 2008).

La figura 39 muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética para cada uno de los compuestos analizados, tanto en la modalidad de ZFC como de FC. En esta gráfica se puede observar un comportamiento ferromagnético para todos los compuestos. Para la curva correspondiente a la modalidad ZFC, podemos ver que alrededor de $T = 130$ K hay un descenso en la susceptibilidad magnética y esta comienza a subir alrededor de $T = 100$ K, mientras que en la curva correspondiente a FC, se observa un ligero cambio de pendiente en la misma región de temperatura.

Este comportamiento es totalmente diferente a los reportados con anterioridad, en los que se ha mencionado que el sistema $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ presenta un comportamiento paramagnético (R. J. Cava et al., 1995) o bien un comportamiento ferromagnético (Stone et al., 2006) e incluso un comportamiento antiferromagnético (Liu et al., 2001).

Si comparamos los resultados obtenidos en el presente trabajo, a la luz de lo descrito por el grupo de investigación de Cao, G. (Cao, McCall, Crow, & Guertin, 1997; Crawford et al., 2002), se observa claramente un comportamiento muy similar con los resultados que ellos presentan. Este resultado parece indicar que en nuestra síntesis existe un intercrecimiento de la fase $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, como sugieren estos autores. Aunado a estos resultados, si comparamos la temperatura de transición T_C , podemos ver que ésta se aleja de aquella correspondiente al sistema $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, la cual es de aproximadamente $T_C = 104$ K, mientras que la reportada para el sistema SrRuO_3 , el cual también presenta un comportamiento ferromagnético, es de $T_C = 160$ K. La temperatura de transición encontrada para nuestros compuestos se encuentra alrededor de $T_C = 150$ K (tabla 16). Este resultado sugiere la presencia tanto del compuesto $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) como del sistema SrRuO_3 ($n = \infty$) en cada una de los compuestos estudiados.

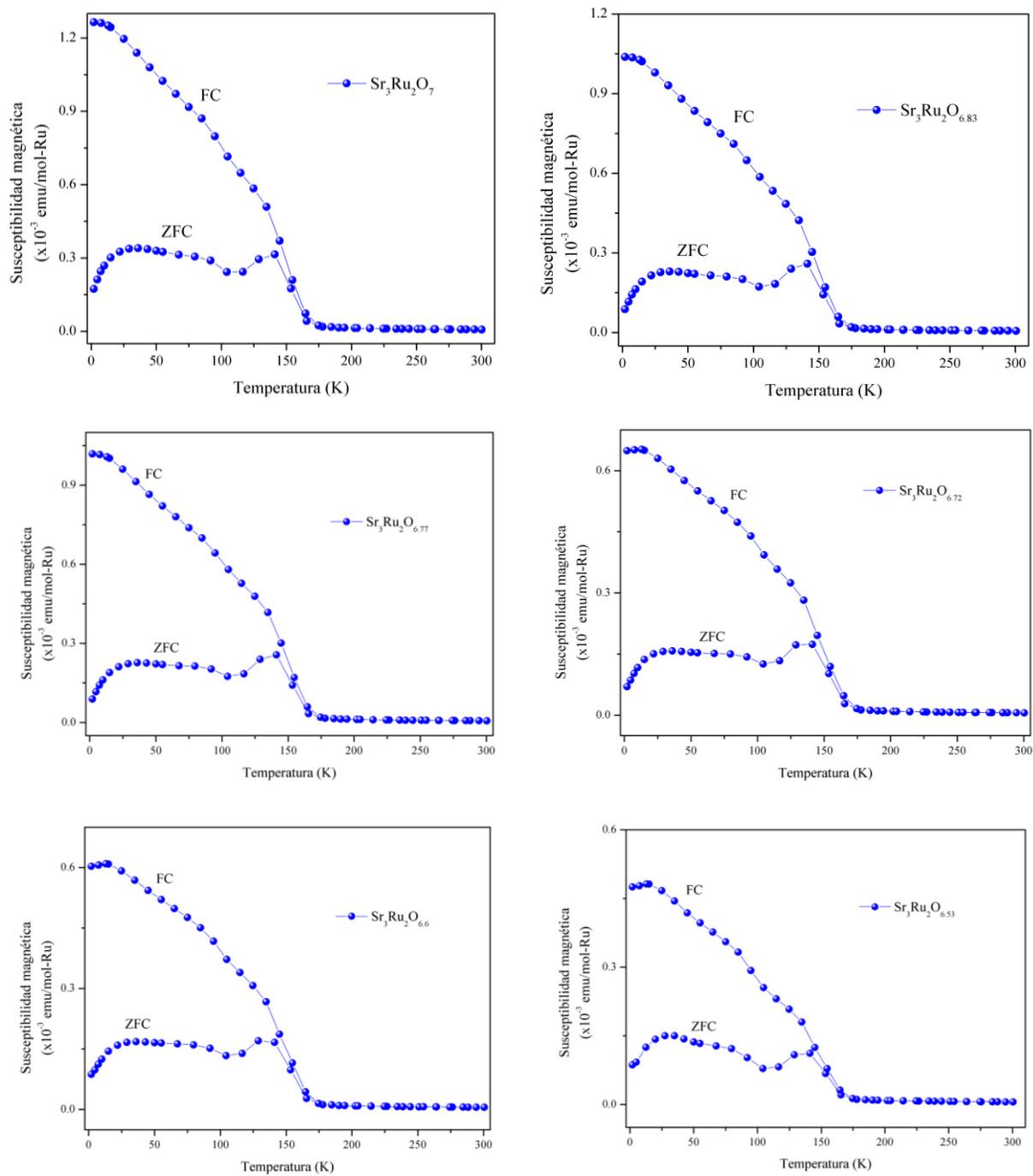


Figura 39. Comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en la modalidad ZFC y FC para los compuestos $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

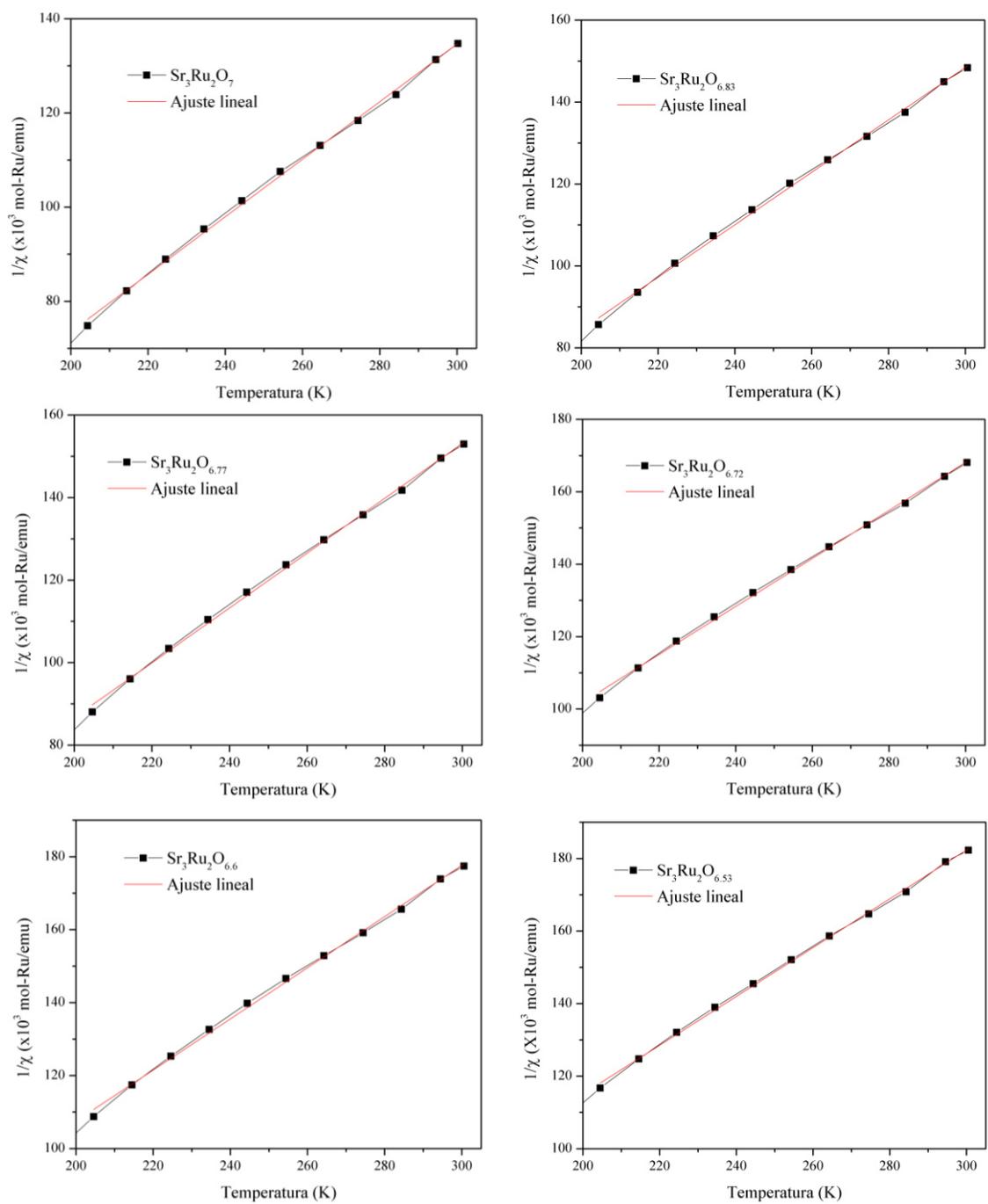


Figura 40. Ajuste del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Este ajuste se realizó tomando solamente la región paramagnética (200-300 K).

En este punto hay que señalar que al realizar el análisis estructural mediante difracción de rayos X, solamente se observó la presencia de la fase correspondiente a $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, sin embargo, es sabido que esta técnica es incapaz de detectar la presencia de fases cuando éstas se encuentran por debajo del 5% con respecto a la fase mayoritaria, mientras que los estudios magnéticos son altamente sensibles a la presencia de fases ajenas a la mayoritaria aun cuando estas se encuentren en una proporción muy baja. Con estos resultados, se puede suponer que durante el proceso de síntesis, se forma de manera mayoritaria la fase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, sin embargo también se da la formación de las fases SrRuO_3 y $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ en una proporción menor al 5% con respecto a la primera de ellas.

Tabla 16. Parámetros magnéticos para $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ obtenidos a partir del ajuste de Curie-Weiss.

Compuesto	μ_{eff} (μ_{B})	χ_0 ($\times 10^{-3}$ emu/mol-Ru)	θ (K)
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	2.64	1.28	151
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.83}$	2.59	0.05	151
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.77}$	2.54	0.04	151
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.72}$	2.52	0.50	150
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.6}$	2.50	0.70	150
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.53}$	2.49	2.48	150

Los resultados mostrados en la tabla 16 fueron obtenidos mediante un ajuste del inverso de susceptibilidad magnética en función de la temperatura dentro del régimen paramagnético. La figura 40 muestra el ajuste realizado para cada una de las mediciones.

El momento magnético muestra una tendencia a disminuir conforme la cantidad de oxígeno presente disminuye, lo cual es congruente con lo discutido anteriormente, ya que cuando se pierde oxígeno, una porción de los átomos de Ru^{4+} se reducen a Ru^{3+} . En el caso extremo del compuesto estequiométrico, solamente hay Ru^{4+} para las 3 fases que están presentes. Este catión es el responsable del comportamiento magnético y presenta una

multiplicidad de espín $S = 1$, por lo su momento magnético efectivo esperado es de $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$, mientras que Ru^{3+} presenta $S = \frac{1}{2}$, con un $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$.

4. Conclusiones.

Se consiguió reducir el compuesto $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ para obtener sistemas con fórmula general $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.17, 0.23, 0.28, 0.40$ y 0.47) mediante una reacción con H_2/Ar (3 % mol). Sin embargo, no fue posible obtener el compuesto que presentara solamente capas bidimensionales con estructura cristalina de capa infinita ($\delta = 1$), como lo reportado para los sistemas $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ y SrFeO_2 . La reducción del sistema estequiométrico es sumamente delicada a las condiciones de reacción y solamente en un intervalo muy pequeño de temperatura es posible obtener dichos compuestos.

De los grupos espaciales propuestos $I4/mmm$ y $P4m$, se determinó mediante el análisis estructural por el método de Rietveld, que el primero de ellos describe mejor a los compuestos obtenidos.

Todos los compuestos estudiados son isoestructurales y presentan un arreglo tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$. El análisis estructural mostró que las vacancias de oxígeno se presentan en sitios coordinados axialmente al átomo de rutenio.

Este mismo análisis mostró que la reducción del sistema provoca una disminución del parámetro de red c y un aumento respecto al parámetro de red a .

Mediante el análisis de suma de valencias de enlace fue posible corroborar que las vacancias se generan principalmente en los oxígenos coordinados axialmente a los átomos de rutenio, con lo que se validan los resultados obtenidos mediante los refinamientos estructurales.

Respecto a las propiedades eléctricas, estas no varían de manera considerable en función de la cantidad de oxígeno presente en cada uno de los compuestos, esto se puede atribuir al hecho de que la conductividad para todos ellos es cuasi-bidimensional y se da principalmente sobre el plano ab , mientras que las vacancias de oxígeno se presentan a lo largo del eje c .

Los resultados del comportamiento magnético hacen pensar que los compuestos estudiados presentan impurezas que no son posibles detectar mediante el estudio de difracción de rayos X. Las curvas ZFC y FC son muy similares a las reportadas para el sistema $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, mientras que la temperatura de transición es muy similar a la reportada para el compuesto SrRuO_3 .

El ajuste realizado en la región paramagnética muestra que el momento magnético efectivo disminuye al aumentar el número de vacancias para cada compuesto, lo cual es debido a la formación de Ru^{3+} en los compuestos no estequiométricos.

5. Referencias.

- Ali, R., & Yashima, M. (2005). Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720K. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(9), 2867–2872. doi:10.1016/j.jssc.2005.06.027
- Allen, P., Berger, H., Chauvet, O., Forro, L., Jarlborg, T., Junod, a. Santi, G. (1996). Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO_3 . *Physical Review. B, Condensed Matter*, 53(8), 4393–4398. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9983992>
- Allen, P., Wentzcovitch, R., Schulz, W., & Canfield, P. (1993). Resistivity of the high-temperature metallic phase of VO_2 . *Physical Review B*, 48(7), 4359–4363. doi:10.1103/PhysRevB.48.4359
- Armitage, N. P., Fournier, P., & Greene, R. L. (2010). Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Reviews of Modern Physics*, 82(3), 2421–2487. doi:10.1103/RevModPhys.82.2421
- Aurivillius, B. (1949). Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. Structure type of $\text{CaCb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$. *Ark. Kemi.*, 1, 463–480.
- Bain, G. A., & Berry, J. F. (2008). Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4), 532. doi:10.1021/ed085p532
- Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957a). Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108(5), 1175–1204. doi:10.1103/PhysRev.108.1175
- Bardeen, J., Cooper, L., & Schrieffer, J. (1957b). Microscopic Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 106(1), 162–164. doi:10.1103/PhysRev.106.162
- Bednorz, J. (1987). High- T_c superconductivity in perovskite-type oxides. *Physica B+C*, 148(1-3), 166. doi:10.1016/0378-4363(87)90183-5

- Bednorz, J., & Müller, K. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, *193*, 189–193. Retrieved from <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01303701>
- Bianchi, a., Movshovich, R., Vekhter, I., Pagliuso, P., & Sarrao, J. (2003). Avoided Antiferromagnetic Order and Quantum Critical Point in CeCoIn₅. *Physical Review Letters*, *91*(25), 257001. doi:10.1103/PhysRevLett.91.257001
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2013). *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna: Vienna University of Technology.
- Booth, C., Bridges, F., Kwei, G., Lawrence, J., Cornelius, A., & Neumeier, J. (1998). Direct Relationship between Magnetism and MnO₆ Distortions in La_{1-x}Ca_xMnO₃. *Physical Review Letters*, *80*(4), 853–856. doi:10.1103/PhysRevLett.80.853
- Brese, N. E., & O’Keeffe, M. (1991a). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, *47*(2), 192–197. doi:10.1107/S0108768190011041
- Brese, N. E., & O’Keeffe, M. (1991b). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, *47*(2), 192–197. doi:10.1107/S0108768190011041
- Bringley, J. F., Trail, S. S., & Scott, B. A. (1990). An ionic model of the crystal chemistry in the superconducting copper oxides of stoichiometry (RE)₂CuO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, *86*(2), 310–322. doi:10.1016/0022-4596(90)90148-Q
- Brown, I. D. (2009). Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chemical Reviews*, *109*(12), 6858–919. doi:10.1021/cr900053k

- Brown, I. D., & Altermatt, D. (1985). Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 41(4), 244–247. doi:10.1107/S0108768185002063
- Callaghan, A., Moeller, C. W., & Ward, R. (1966). Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides. *Inorganic Chemistry*, 5(9), 1572–1576. doi:10.1021/ic50043a023
- Cao, G., McCall, S., Crow, J., & Guertin, R. (1997). Ferromagnetism in $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: Relationship to other layered metallic oxides. *Physical Review B*, 56(10), R5740–R5743. doi:10.1103/PhysRevB.56.R5740
- Cava, R. J., Zandbergen, H. W., Krajewski, J. J., Peck, W. F., Batlogg, B., Carter, S., Rupp, L. W. (1995). $\text{Sr}_2\text{RuO}_4 \cdot 0.25\text{CO}_2$ and the Synthesis and Elementary Properties of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1), 141–145. doi:10.1006/jssc.1995.1195
- Cava, R., van Dover, R., Batlogg, B., & Rietman, E. (1987). Bulk superconductivity at 36 K in $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. *Physical Review Letters*, 58(4), 408–410. doi:10.1103/PhysRevLett.58.408
- Chaudhary, V. a., Mulla, I. S., Vijayamohanan, K., Hegde, S. G., & Srinivas, D. (2001). Hydrocarbon Sensing Mechanism of Surface Ruthenated Tin Oxide: An In Situ IR, ESR, and Adsorption Kinetics Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(13), 2565–2571. doi:10.1021/jp002813f
- Crawford, M. K., Harlow, R. L., Marshall, W., Li, Z., Cao, G., Lindstrom, R. L., Lynn, J. W. (2002). Structure and magnetism of single crystal $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: A ferromagnetic triple-layer ruthenate, 65, 4–8. doi:10.1103/PhysRevB.65.214412
- Custers, J., Gegenwart, P., Wilhelm, H., Neumaier, K., Tokiwa, Y., Trovarelli, O., Coleman, P. (2003). The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. *Nature*, 424(6948), 524–7. doi:10.1038/nature01774

- Denis Romero, F., Burr, S. J., McGrady, J. E., Gianolio, D., Cibin, G., & Hayward, M. A. (2013). SrFe_{0.5}Ru_{0.5}O₂: square-planar Ru²⁺ in an extended oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(5), 1838–44. doi:10.1021/ja309798e
- Dick, B., & Overhauser, A. (1958). Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, *112*(1), 90–103. doi:10.1103/PhysRev.112.90
- Dion, M., Ganne, M., & Tournoux, M. (1981). Nouvelles familles de phases MIMII₂Nb₃O₁₀ a feuillets “perovskites.” *Materials Research Bulletin*, *16*(11), 1429–1435. doi:10.1016/0025-5408(81)90063-5
- Emery, V., & Kivelson, S. (1995). Superconductivity in bad metals. *Physical Review Letters*, *74*(16), 3253–3256. doi:10.1103/PhysRevLett.74.3253
- Gale, J. D. (1997). GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, *93*(4), 629–637. doi:10.1039/a606455h
- Gegenwart, P., Weickert, F., Garst, M., Perry, R., & Maeno, Y. (2006). Metamagnetic Quantum Criticality in Sr₃Ru₂O₇ Studied by Thermal Expansion. *Physical Review Letters*, *96*(13), 136402. doi:10.1103/PhysRevLett.96.136402
- Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, *14*(21), 477–485. doi:10.1007/BF01507527
- Goodenough, J. B. (1990). Chemical and structural relationships in high-T_c materials. *Superconductor Science and Technology*, *3*(1), 26–37. doi:10.1088/0953-2048/3/1/005
- Goodenough, J. B., & Manthiram, A. (1990). Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, *88*(1), 115–139. doi:10.1016/0022-4596(90)90209-G

- Grigera, S., Perry, R. S., Schofield, J., Chiao, M., Julian, S. R., Lonzarich, G. G., Mackenzie, P. (2001). Magnetic field-tuned quantum criticality in the metallic ruthenate $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5541), 329–32. doi:10.1126/science.1063539
- Grigera, S., Borzi, R., Mackenzie, a., Julian, S., Perry, R., & Maeno, Y. (2003). Angular dependence of the magnetic susceptibility in the itinerant metamagnet $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 67(21), 214427. doi:10.1103/PhysRevB.67.214427
- Grill, A., & Brady, M. J. (1995). Platinum alloys and iridium bottom electrodes for perovskite based capacitors in dram applications. *Integrated Ferroelectrics*, 8(3-4), 299–308. doi:10.1080/10584589508219664
- Gupta, R., Kim, M., Barath, H., Cooper, S., & Cao, G. (2006). Field- and Pressure-Induced Phases in $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: A Spectroscopic Investigation. *Physical Review Letters*, 96(6), 067004. doi:10.1103/PhysRevLett.96.067004
- Hertz, J. A. (1976). Quantum critical phenomena. *Physical Review B*, 14(3), 1165–1184. doi:10.1103/PhysRevB.14.1165
- Hosokawa, S., Fujinami, Y., & Kanai, H. (2005). Reactivity of RuO species in RuO/CeO catalysts prepared by a wet reduction method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240, 49–54. doi:10.1016/j.molcata.2005.06.033
- Howe, J. L. (1927). Contributions to the study of ruthenium X. The "isomeric" chlorides. *Journal of the American Chemical Society*, 49(10), 2381–2393. doi:10.1021/ja01409a006
- Howe, J. L., & Mercer, F. N. (1925). Contributions to the study of ruthenium IX. Solubility of ruthenium in hypochlorite solutions and an attempt to utilize the reaction for the quantitative determination of the metal. *Journal of the American Chemical Society*, 47(12), 2926–2932. doi:10.1021/ja01689a010

- Huang, Q., Lynn, J., Erwin, R., Jarupatrakorn, J., & Cava, R. (1998). Oxygen displacements and search for magnetic order in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, *58*(13), 8515–8521. doi:10.1103/PhysRevB.58.8515
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1997). *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. (Cuarta Edi.). New York: HarperCollins College.
- Ikeda, S., Maeno, Y., Nakatsuji, S., Kosaka, M., & Uwatoko, Y. (2000). Ground state in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$: Fermi liquid close to a ferromagnetic instability. *Physical Review B*, *62*(10), R6089–R6092. doi:10.1103/PhysRevB.62.R6089
- Jacobson, A. J., Johnson, J. W., & Lewandowski, J. T. (1985). Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ *Inorganic Chemistry*, *24*(23), 3727–3729. doi:10.1021/ic00217a006
- James, M., & Attfield, J. P. (1994). The structure of new nickel(I) oxides: $\text{LnSr}_5\text{Ni}_3\text{O}_8$ (Ln = Y, Dy, Ho, Er and Tm). *Physica C: Superconductivity*, *235-240*, 751–752. doi:10.1016/0921-4534(94)91600-4
- Julian, S. R., Pfleiderer, C., Grosche, F. M., Mathur, N. D., McMullan, G. J., Diver, A. J., Lonzarich, G. G. (1996). The normal states of magnetic d and f transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *8*(48), 9675–9688. doi:10.1088/0953-8984/8/48/002
- Kanamaru, F., Miyamoto, H., Mimura, Y., Koizumi, M., Shimada, M., Kume, S., & Shin, S. (1970). Synthesis of a new perovskite CaFeO_3 . *Materials Research Bulletin*, *5*(4), 257–261. doi:10.1016/0025-5408(70)90121-2
- Kim, J. I., & Jung, C. U. (2008). Magnetic Properties of SrRuO_3 Thin Films Having Different Crystal Symmetries. *Journal of Magnetism*, *13*(April), 57–60.

- Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics*, 3, 307–435.
- Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (1994). *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- Li, F., Yu, X., Chen, L., Pan, H., & Xin, X. (2002). Solid-State Synthesis of LaCoO₃ Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(9), 2177–2180. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00431.x
- Liu, Y., Jin, R., Mao, Z., Nelson, K., Haas, M., & Cava, R. (2001). Electrical transport properties of single-crystal Sr₃Ru₂O₇: The possible existence of an antiferromagnetic instability at low temperatures. *Physical Review B*, 63(17), 174435. doi:10.1103/PhysRevB.63.174435
- Lufaso, M. W., & Woodward, P. M. (2004). Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, 60(Pt 1), 10–20. doi:10.1107/S0108768103026661
- Mackenzie, A., Julian, S., Diver, A., McMullan, G., Ray, M., Lonzarich, G., ... Fujita, T. (1996). Quantum oscillations in the layered perovskite superconductor Sr₂RuO₄. *Physical Review Letters*, 76(20), 3786–3789. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10061109>
- Mackenzie, A. P. (2003). The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing, 75(April).
- Mackenzie, A. P., Haselwimmer, R. K. W., Tyler, A. W., Lonzarich, G. G., Mori, Y., Nishizaki, S., & Maeno, Y. (1998). Extremely Strong Dependence of Superconductivity on Disorder in Sr₂RuO₄, 161–164.

- Mackenzie, A., Reiner, J., Tyler, A., Galvin, L., Julian, S., Beasley, M., ... Kapitulnik, A. (1998). Observation of quantum oscillations in the electrical resistivity of SrRuO₃. *Physical Review B*, 58(20), R13318–R13321. doi:10.1103/PhysRevB.58.R13318
- Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G., & Lichtenberg, F. (1994). Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372(6506), 532–534. doi:10.1038/372532a0
- Manthiram, A., & Goodenough, J. B. (1990). Crystal chemistry of the La_{2-γ}Ln_γCuO₄ (Ln = Pr, Nd) systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 87(2), 402–407. doi:10.1016/0022-4596(90)90042-V
- Markovich, V., Rozenberg, E., Gorodetsky, G., Greenblatt, M., & McCarroll, W. (2001). Suppression of the ferromagnetic-insulating phase in self-doped La_{0.94}Mn_{0.98}O₃ crystals under pressure. *Physical Review B*, 63(5), 054423. doi:10.1103/PhysRevB.63.054423
- Mathur, N., Grosche, F., & Julian, S. (1998). Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394(July), 39–43. doi:10.1038/27838
- Mira, J., Rivas, J., Rivadulla, F., Vázquez-Vázquez, C., & López-Quintela, M. (1999). Change from first- to second-order magnetic phase transition in La_{2/3}(Ca,Sr)_{1/3}MnO₃ perovskites. *Physical Review B*, 60(5), 2998–3001. doi:10.1103/PhysRevB.60.2998
- Müller-Buschbaum, H., & Wilkens, J. (1990). Ein Beitrag ber Sr₂RuO₄ und Sr₃Ru₂O₇ Zur Oktaederstreckung von M⁴⁺ in K₂NiF₄ und Sr₃Ti₂O₇-Typ-Verbindungen. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 591(1), 161–166. doi:10.1002/zaac.19905910118
- Mohammadizadeh, M. R., & Akhavan, M. (2005). Charge Transfer in YBCO Under Pressure with Bond Valence Sum Approach. *Journal of Superconductivity*, 18(2), 299–307. doi:10.1007/s10948-005-3386-3

- Naito, M., Sato, H., & Yamamoto, H. (1997). MBE growth of (La,Sr)₂CuO₄ and (Nd,Ce)₂CuO₄ thin films. *Physica C: Superconductivity*, 293(1-4), 36–43. doi:10.1016/S0921-4534(97)01510-4
- Naito, M., Tsukada, A., Greibe, T., & Sato, H. (2002). Phase control in La-214 epitaxial thin films. In *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering* (pp. 140–154). Retrieved from <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=868675>
- Ohmichi, E., Yoshida, Y., Ikeda, S., Mushunikov, N., Goto, T., & Osada, T. (2003). Double metamagnetic transition in the bilayer ruthenate Sr₃Ru₂O₇. *Physical Review B*, 67(2), 024432. doi:10.1103/PhysRevB.67.024432
- Pauling, L. (1960). *The nature of the chemical bond*. (C. U. Press, Ed.) (3rd edition). NY, USA.
- Peña, M. a, & Fierro, J. L. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981–2017. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11710238>
- Perry, R., Galvin, L., Grigera, S., Capogna, L., Schofield, A., Mackenzie, A., Pfleiderer, C. (2001). Metamagnetism and Critical Fluctuations in High Quality Single Crystals of the Bilayer Ruthenate Sr₃Ru₂O₇. *Physical Review Letters*, 86(12), 2661–2664. doi:10.1103/PhysRevLett.86.2661
- Poltavets, V. V, Lokshin, K. a, Dikmen, S., Croft, M., Egami, T., & Greenblatt, M. (2006). La₃Ni₂O₆: a new double T'-type nickelate with infinite Ni¹⁺/²⁺O₂ layers. *Journal of the American Chemical Society*, 128(28), 9050–1. doi:10.1021/ja063031o
- Poltavets, V. V., Lokshin, K. a., Egami, T., & Greenblatt, M. (2006). The oxygen deficient Ruddlesden–Popper La₃Ni₂O_{7-δ} (δ=0.65) phase: Structure and properties. *Materials Research Bulletin*, 41(5), 955–960. doi:10.1016/j.materresbull.2006.01.028

- Rao, C. N. R., & Ganguli, a. K. (1995). Structural aspects of superconducting cuprates. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 51(4), 604–618. doi:10.1107/S0108768194014655
- Rao, C. N. R., & Ganguli, A. K. (1995). Structure-property relationship in superconducting cuprates. *Chemical Society Reviews*, 24(1), 1. doi:10.1039/cs9952400001
- Ruddlesden, S. N., & Popper, P. (1957). New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Crystallographica*, 10(8), 538–539. doi:10.1107/S0365110X57001929
- Ruddlesden, S. N., & Popper, P. (1958). The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1), 54–55. doi:10.1107/S0365110X58000128
- Santoro, A., Beech, F., Marezio, M., & Cava, R. J. (1988). Crystal chemistry of superconductors: A guide to the tailoring of new compounds. *Physica C: Superconductivity*, 156(5), 693–700. doi:10.1016/0921-4534(88)90145-1
- Schaak, R. E., & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*, 14(4), 1455–1471. doi:10.1021/cm010689m
- Shaheen, R., Akhtar, M. J., Nadeem, M., & Haque, M. N. (2003). Atomistic computer simulation studies of Sr_2RuO_4 and Ca_2RuO_4 , 64, 237–245.
- Shaked, H., Jorgensen, J., Short, S., Chmaissem, O., Ikeda, S.-I., & Maeno, Y. (2000). Temperature and pressure effects on the crystal structure of $Sr_3Ru_2O_7$: Evidence for electronically driven structural responses. *Physical Review B*, 62(13), 8725–8730. doi:10.1103/PhysRevB.62.8725
- Shaked, H., Shimakawa, Y., Hunter, B., Hitterman, R., Jorgensen, J., Han, P., & Payne, D. (1995). Superconductivity in the Sr-Ca-Cu-O system and the phase with infinite-layer structure. *Physical Review B*, 51(17), 11784–11790. doi:10.1103/PhysRevB.51.11784

- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551
- Stone, M., Lumsden, M., Jin, R., Sales, B., Mandrus, D., Nagler, S., & Qiu, Y. (2006). Temperature-dependent bilayer ferromagnetism in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 73(17), 174426. doi:10.1103/PhysRevB.73.174426
- Suzuki, H., Notsu, K., Takeda, Y., Sugimoto, W., & Sugahara, Y. (2003). Reactions of Alkoxy Derivatives of a Layered Perovskite with Alcohols: Substitution Reactions on the Interlayer Surface of a Layered Perovskite. *Chemistry of Materials*, 15(3), 636–641. doi:10.1021/cm0200902
- Takeda, Y., Kanamura, F., Shimada, M., & Koizumi, M. (1976). The crystal structure of BaNiO_3 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(8), 2464–2466. doi:10.1107/S056774087600798X
- Tassel, C., & Kageyama, H. (2012). Square planar coordinate iron oxides. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2025–35. doi:10.1039/c1cs15218a
- Toby, B. H. (2001). EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242
- Tokura, Y., Takagi, H., & Uchida, S. (1989). A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. *Nature*, 337(6205), 345–347. doi:10.1038/337345a0
- Tsujimoto, Y., Tassel, C., Hayashi, N., Watanabe, T., Kageyama, H., Yoshimura, K., Paulus, W. (2007). Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature*, 450(7172), 1062–5. doi:10.1038/nature06382

- Uma, S., & Gopalakrishnan, J. (1993). $K_{1-x}La_xCa_{2-x}Nb_3O_{10}$, a Layered Perovskite Series with Variable Interlayer Cation Density, and $LaCaNb_3O_{10}$, a Novel Layered Perovskite Oxide with No Interlayer Cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 102(2), 332–339. doi:10.1006/jssc.1993.1042
- Varma, C. (1999). Pseudogap Phase and the Quantum-Critical Point in Copper-Oxide Metals. *Physical Review Letters*, 83(17), 3538–3541. doi:10.1103/PhysRevLett.83.3538
- Vojta, M. (2003). Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, 66(12), 2069–2110. doi:10.1088/0034-4885/66/12/R01
- Wang, C., Tang, K., Wang, D., Liu, Z., Wang, L., Zhu, Y., & Qian, Y. (2012). A new carbon intercalated compound of Dion–Jacobson phase $HLaNb_2O_7$. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 11086. doi:10.1039/c2jm14902h
- West, A. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*. (Wiley, Ed.) (First edit.). New York.
- Wu, M., Ashburn, J., Torng, C., Hor, P., Meng, R., Gao, L., Chu, C. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), 908–910. doi:10.1103/PhysRevLett.58.908
- Xie, J., Ren, X., Song, Y., Zou, Y., & Meng, Q. (2002). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel one-dimensional nickel(iii) chain complex showing ferromagnetic ordering at low temperature. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2868. doi:10.1039/b201936c
- Yamazoe, S., Kawawaki, T., Shibata, K., Kato, K., & Wada, T. (2011). Synthetic Mechanism of Perovskite-Type $KNbO_3$ by Modified Solid-State Reaction Process. *Chemistry of Materials*, 23(20), 4498–4504. doi:10.1021/cm2016966

Yaremchenko, A., Kharton, V., Kovalevsky, A., Lapchuk, N., & Naumovich, E. (2000). EPR spectra and electrical conductivity of perovskite-like $\text{BaBi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La,Pr). *Materials Chemistry and Physics*, 63(3), 240–250. doi:10.1016/S0254-0584(99)00230-8

Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press Inc.

Synthesis and Crystal Structure of Oxygen-deficient Bilayer Ruthenate $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$

Oliver Martínez-Anaya,^{A,D} Jesús García-Valdés,^B
Pablo de la Mora,^C and Gustavo Tavizón^A

^ADepartamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán,
C.P. 04510 México, D. F., México.

^BDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D. F., México.

^CDepartamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de
México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D. F., México.

^DCorresponding author. Email: oliverio5@comunidad.unam.mx

The structural properties of oxygen-deficient Ruddlesden–Popper-type $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds are presented. $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds ($\delta = 0.17, 0.23, 0.28, 0.40,$ and 0.47) were obtained by hydrogen reduction of the parent $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ruthenate. Rietveld structure refinements were performed to determine the crystal structure of the reduced compounds. Oxygen deficiency in the samples was studied by redox titrations and the Ru^{3+} content was confirmed by electron paramagnetic resonance. Magnetisation measurements were performed to study the magnetic response of the reduced phases. Removal of the oxygen atoms from the parent compound resulted in the decrease of the c -lattice parameter and increase of the a -lattice parameter that is related to partial reduction of Ru^{4+} , in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, to Ru^{3+} . Rietveld analyses showed that the apical oxygen atoms of the RuO_6 octahedra were partially lost during reduction. Redox titration experiments showed a linear correlation between reduction of the compounds and the annealing time under H_2 .

Manuscript received: 26 April 2013.

Manuscript accepted: 19 December 2013.

Published online: 17 February 2014.

Introduction

The Ruddlesden–Popper (RP) series is a family of layered perovskite compounds of general formula $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ or $(\text{AO})(\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n})$. RP-derived compounds have attracted much attention owing to their present and potential application. For instance, compounds of the $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ series are important candidates for cathodes in solid oxide fuel cells,^[1] $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ have potential as thermoelectric materials.^[2]

Particularly, the RP family of ruthenates, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$, exhibits a wide and interesting set of properties. When $n = \infty$, the perovskite-type system SrRuO_3 displays ferromagnetism.^[3] When Sr is substituted with La, the LaRuO_3 perovskite phase shows catalytic activity that is important for certain environment-related reactions.^[4] When $n = 1$, Sr_2RuO_4 , a superconductor with $T_c \approx 1.5$ K is obtained.^[5,6] Furthermore, superconductivity has been reported for the Sr_2RuO_4 – $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ eutectic system comprising less than 15 % Sr_2RuO_4 . The critical temperature for this system was estimated at ~ 1.35 K.^[7]

The $n = 2$ member $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ has been reported as an isotropic paramagnet with electrical properties of a quasi-two-dimensional metal.^[8] Magnetism of the $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ system has been a controversial topic since it was first reported as an antiferromagnet,^[9] it was also reported as a ferromagnetic compound.^[10] Additionally, changes in the magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ have been related to temperature-induced structural

changes, mainly associated with rotation of the $[\text{RuO}_6]$ octahedron within the crystalline phase.^[11] The complex magnetic behaviour of the $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ system has been associated with magnetic fluctuations,^[12] owing to a quantum critical effect^[13,14] that can be realised under ambient pressure and moderate magnetic fields.^[15,16]

Several reduced compounds, such as $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ ^[17] and SrFeO_2 ,^[18] have been synthesised with mixed valence states and non-conventional coordination geometries.^[19,20] These compounds have two-dimensional metal–oxygen substructures whereby a $[\text{MO}_2]$ infinite layer arrangement is present.

The topotactical reduction of $\text{SrRu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ by CaH_2 , as the reducing agent, at 400°C to yield $\text{SrRu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ was recently reported. $\text{SrRu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ exhibits unusual square planar coordination for Fe^{2+} and Ru^{2+} cations.^[21]

The aim of this work is to investigate a low-temperature route for the topotactic synthesis of ruthenium oxide-based compounds comprising planar $[\text{RuO}_2]$ substructures and subsequent study of the relationship between oxygen deficiency in the samples and the structural parameters. Additionally, we examine the effect of oxygen content in the samples on the temperature-dependent magnetism. Oxygen-deficient $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ polycrystalline compounds were obtained using a flow of H_2 as the reducing agent. Rietveld refinements were performed to analyse the crystallographic structure as a function of oxygen deficiency

in this system. Determination of the oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ was carried out indirectly by a redox chemical titration. Ruthenium reduction by hydrogen, from the tetravalent to the trivalent state, was confirmed by electron paramagnetic resonance (EPR) signals of the $S = 1/2$ cation.

Experimental

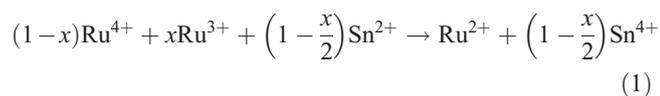
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ was synthesised by direct solid state reaction of SrCO_3 (Aldrich, 99.995 %) and RuO_2 (Aldrich, 99.9 %) in a molar ratio of 3 : 2. After mixing, the solid powder was heated at 950°C, 1150°C, and 1350°C for 24 h with frequent re-grinding. Finally, pellets were prepared by compaction at 1 GPa, using a 5-mm steel die.

The reduced phases were prepared by reaction of the $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ powder with a flow of 3 % H_2 in Ar with a flow rate of 0.15 mL s^{-1} , in a temperature range of $350^\circ\text{C} \leq T \leq 380^\circ\text{C}$ for 12, 24, 36, 48, and 60 h. After each annealing process, the samples were cooled to room temperature under the same flow conditions. Immediate storage under vacuum was carried out to avoid oxidation of the reduced phases by ambient air.

Formation of the single-phase compounds in the range of $0.0 \leq \delta \leq 0.47$ was confirmed by X-ray diffraction of the powders. Powder X-ray diffraction (PXD) patterns were collected at room temperature at an angular range of $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, with a step size of 0.02° and an exposure time of 10 s per step, on a Siemens D-5000 X-ray diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in the Bragg–Brentano geometry. Operating conditions were 35 kV and 35 mA. Phase identification was performed using the reference database of the International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF-2).

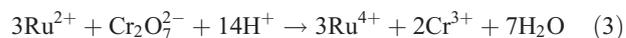
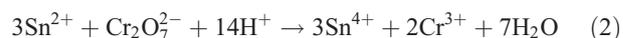
Crystal structure of the compounds was refined by the Rietveld method using the *GSAS*^[22] software with the *EXPGUI* user interface.^[23] Simulation of the polycrystalline X-ray diffraction patterns was performed using a pseudo-Voigt function and the quality of agreement between the observed and theoretical profiles was assessed by the conventional R_{wp} and χ^2 factors.^[24] All refinements were performed following the same strategy that consisted of refining scale, background, lattice parameters, atomic positions, profile, thermal factors, and occupations. The latter two parameters were initially refined with the heavier atoms. For convergence, all parameters were refined simultaneously.

Oxygen stoichiometry analyses were carried out by potentiometric redox titrations using SnCl_2 as the reducing agent and a standard $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution as the titration agent. Samples were prepared by dissolving $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ in a concentrated hydrochloric acid SnCl_2 solution (to dissolve all the ruthenium as Ru^{2+}) according to Eqn 1.



Solutions were stirred for ~ 15 min to ensure complete reaction and dissolution of samples. The entire process was performed under N_2 atmosphere. For titrations, SnCl_2 was precisely weighed to accurately deduce x , as described in Eqn 4. The dark blue sample solution, which contains excess Sn^{2+} and Ru^{2+} ,^[25,26] was titrated under vigorous stirring with an aqueous solution of 1 mM $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ that was added with a conventional 10-mL burette (0.02-mL precision) while voltage was monitored using a platinum working electrode and a Ag/AgCl reference electrode connected to an

HP 3478A multimeter. Chemical reactions for the titrations are as follows:



The amount of Ru^{3+} (δ) produced by hydrogen reduction of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ can be obtained according to Eqns 4 and 5:

$$\text{Sn}_{\text{remaining}}^{2+} = \text{Sn}_{\text{total}}^{2+} - \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad (4)$$

$$\delta = \frac{x}{\text{Ru}} \quad (5)$$

where x and $1-x$ represent the mole amounts of Ru^{3+} and Ru^{4+} , respectively.

Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were recorded at room temperature on a Bruker Eleksys E500 spectrometer equipped with a standard cavity operating at X-band frequency. The magnetic field modulation was 0.3 mT, the microwave power was 5.06 mW, and the modulation frequency was 100 kHz.

The magnetic measurements were performed on a Quantum Design superconducting quantum interference device (SQUID) magnetic property measurement system (MPMS) ($2 \leq T \leq 300 \text{ K}$, $H = 1000 \text{ Oe}$, where $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ Am}^{-1}$).

Results and Discussion

Synthesis

The conventional solid state reaction between RuO_2 and SrCO_3 was monitored by PXD resulted in the formation of the single phase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. The first attempts to reduce the $n=2$ RP-ruthenate using CaH_2 yielded metallic Ru and SrO. Previous reports indicated that CaH_2 could be used as reducing agent for the stoichiometric $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and SrFeO_3 perovskite to generate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ and SrFeO_2 , respectively.^[17,18] Hence, to obtain partial reduction of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, it was necessary to use a milder reducing agent.

The topotactical reduction of the parent compound $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ with H_2 (3 mol-%) was monitored by PXD. Single-phase compounds were obtained under the following reduction conditions: $350^\circ\text{C} \leq T \leq 380^\circ\text{C}$ and $12 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$.

Oxygen deficiency in the reduced samples was determined indirectly by potentiometric titrations. By increasing the reaction time from 12 to 60 h, the amount of oxygen vacancies increases linearly (Fig. 1).

Temperature conditions are critical for the synthesis of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ single phases. During the H_2 treatment, the temperature must be in the range of $350^\circ\text{C} \leq T \leq 380^\circ\text{C}$. Either no reaction or complete disproportionation of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ to strontium oxide and metallic ruthenium took place at temperatures outside this range. Precise control of the reaction time is also required: reduced phases were only obtained in the range of $12 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$, as shown in Table 1. Finally, the reducing agent plays a key role in the syntheses. Stronger reducing agents, such as CaH_2 , or mixtures with H_2/Ar up to 5 % generated sudden reduction of the parent compound to metallic ruthenium. This is contrary to reports whereby the RP-related phases $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ and SrFeO_2 were obtained using CaH_2 .^[17,18] The reductive process was reversible and slow oxidation of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ in air at room temperature produced stoichiometric $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ phase. For each reduced compound, the stoichiometric compound was obtained 72 h after H_2 reduction, based on the comparative PXD patterns.

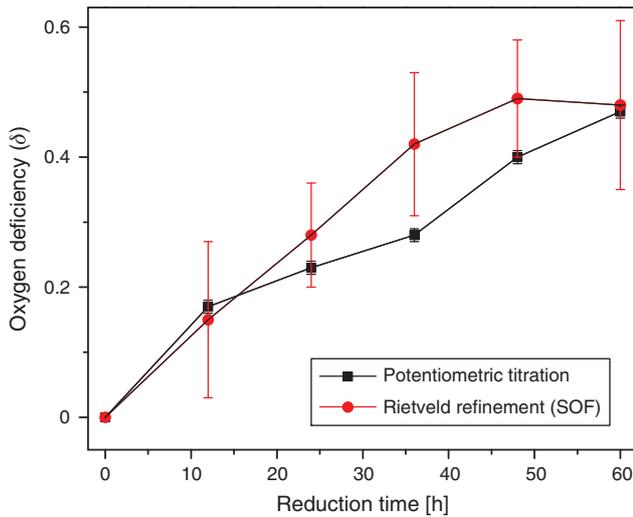


Fig. 1. Oxygen deficiency (δ) plotted as a function of the reduction time. In the case of Rietveld refinements, the O2 SOF was close to 1 (see Table 2), and the error bars do not include this value.

Table 1. Products of the reaction between Sr₃Ru₂O₇ and H₂ determined by powder X-ray diffraction

Temperature, T [°C]	Reduction time	Reaction products
$T < 350$	$1 \leq t \leq 21$ days	Sr ₃ Ru ₂ O ₇
$350 \leq T \leq 380$	$t < 12$ h	Sr ₃ Ru ₂ O ₇
$350 \leq T \leq 380$	$12 \leq t \leq 60$ h	Sr ₃ Ru ₂ O _{7-δ}
$350 \leq T \leq 380$	$t > 60$ h	Ru + SrO
$T > 380$	$t < 1$ h	Ru + SrO

Structural Studies

All samples displayed an $I4/mmm$ space group, based on fitting models; the parameters of all compounds are summarised in Table 2. Representative plots of the Rietveld refinement results of the 12- and 60-h reduced compounds are shown in Fig. 2a, b, respectively. The remaining plots are shown in Figs S1–S3, available as Supplementary Material to this paper.

For the parent compound Sr₃Ru₂O₇, Rietveld refinement yielded lattice parameters $a = 3.8872(3)$ Å and $c = 20.718(4)$ Å, with a tetragonal $I4/mmm$ space group (Fig. 3). These values are comparable with those reported for powder^[9] and single crystal^[27] samples. Based on Rietveld analyses of all oxygen-deficient compounds, the a -lattice parameter shows a discrete increment, whereas the c -lattice parameter decreases as a function of the δ value (Table 2), which implies an anisotropic extraction of the oxygen apically coordinated to ruthenium.^[18] The inset of Fig. 2a shows a small shift of the (002) plane reflection to greater 2θ values because the c -parameter decreases as a function of the oxygen content. This behaviour is in good agreement with layered perovskite systems where oxygen vacancies are generated, i.e. Sr₂CaRu₂O _{y} and La₃Ni₂O_{7- δ} .^[28–30] The a -lattice parameter behaviour can be associated with the Ru³⁺/Ru⁴⁺ ratio and the δ value, owing to the steric effect produced from partial reduction of Ru⁴⁺ to Ru³⁺ (Ru⁴⁺ = 0.76 Å and Ru³⁺ = 0.82 Å).^[31] On the other hand, the decrease of the c -lattice parameter could be explained from the reduction of the O1 and O3 site occupancy factors (SOF), as observed from Rietveld refinement analyses. These oxygen atoms are apically coordinated to ruthenium; loss of apical oxygen consequently results in the shrinkage of the c -lattice parameter.

Simulated X-ray patterns show that the oxygen-induced vacancies mainly occur at the O1 and O3 positions, as expected from atomistic calculations. The calculations demonstrate that generation of vacancies at the O1 and O3 sites are almost

Table 2. Rietveld refinement data for the Sr₃Ru₂O_{7-δ} phase obtained with the $I4/mmm$ symmetry

Reduction time (δ value)	12 h (0.17)	24 h (0.23)	36 h (0.28)	48 h (0.40)	60 h (0.47)	
Chemical composition (potentiometric titration)	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.83}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.77}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.72}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.6}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.53}	
Atom	Refined crystallographic parameters					
	a [Å]	3.8898(2)	3.8931(3)	3.9274(3)	3.9477(3)	3.9621(3)
	c [Å]	20.719(2)	20.681(4)	20.604(2)	20.587(4)	20.493(4)
Sr1	B [Å ²]	0.63(4)	0.76(3)	0.68(2)	0.70(4)	0.64(5)
	z	0.6861(2)	0.6860(3)	0.6867(6)	0.6863(2)	0.6932(4)
Sr2	B [Å ²]	0.58(2)	0.48(4)	0.57(4)	0.46(4)	0.43(3)
	z	0.0960(2)	0.0962(5)	0.0938(2)	0.0931(3)	0.0938(2)
Ru	B [Å ²]	0.41(4)	0.56(5)	0.42(4)	0.53(5)	0.63(4)
	z	0.1876(9)	0.1937(4)	0.1937(5)	0.1924(5)	0.1902(2)
O1	SOF	0.99(4)	0.92(3)	0.88(4)	0.83(2)	0.80(5)
	B [Å ²]	0.55(2)	0.64(5)	0.69(3)	0.75(4)	0.66(7)
O2	z	0.1062(6)	0.1043(4)	0.0962(5)	0.1060(3)	0.1032(2)
	SOF	0.97(1)	0.98(3)	0.95(2)	0.94(5)	0.96(3)
O3	B [Å ²]	0.78(4)	0.85(2)	0.81(3)	0.66(4)	0.90(4)
	SOF	0.93(4)	0.90(2)	0.85(3)	0.84(5)	0.86(3)
	R_{wp}	9.27	12.93	11.92	9.46	11.15
	R_B	6.41	7.89	5.86	6.04	6.83
	χ^2	2.35	3.41	3.27	2.34	2.88

energetically equivalent (≈ -19.34 eV), whereas the energy required to create one vacancy at the O2 position is ~ 0.7 eV higher. In addition, the reduction of Ru^{4+} to Ru^{3+} is the most favourable mechanism to compensate for oxygen vacancies when compared with other processes such as reduction of Ru^{4+} to Ru^{2+} (≈ -4 eV) or reduction of Sr^{2+} to Sr^+ (≈ 8.5 eV); those results were obtained by atomistic simulations using the GULP code.^[32] Regarding the observed Ru–O1, Ru–O2, and Ru–O3 distances as a function of δ , an analogous explanation can be given based on processes occurring in rare-earth cuprates,^[33] whereby $[\text{LaO}]^+$ and $[\text{CuO}_2]^{2-}$ sheets form when the apical oxygen atoms are removed. Taking this idea into account, removal of O3 from $[\text{SrO}_3]$ generates a $[\text{SrO}_3]^{\delta+}$ sheet that is adjacent to two $[\text{RuO}_2]_2^{\delta-}$ sheets that are attracted to the $[\text{SrO}_3]^{\delta+}$ sheet, leading to a reduced Ru–O3 distance. In contrast, when O1 is removed, the resulting electrostatic effect is only between the $[\text{SrO}_1]^{\delta+}$ and $[\text{RuO}_2]_2^{\delta-}$ layers, thereby influencing the Ru–O1 distance. According to the Rietveld refinements results, both oxygen atoms (O1 and O3) are almost indistinctly removed. Therefore, Ru–O1 and Ru–O3 distances decrease by a similar magnitude, as observed in Fig. 4.

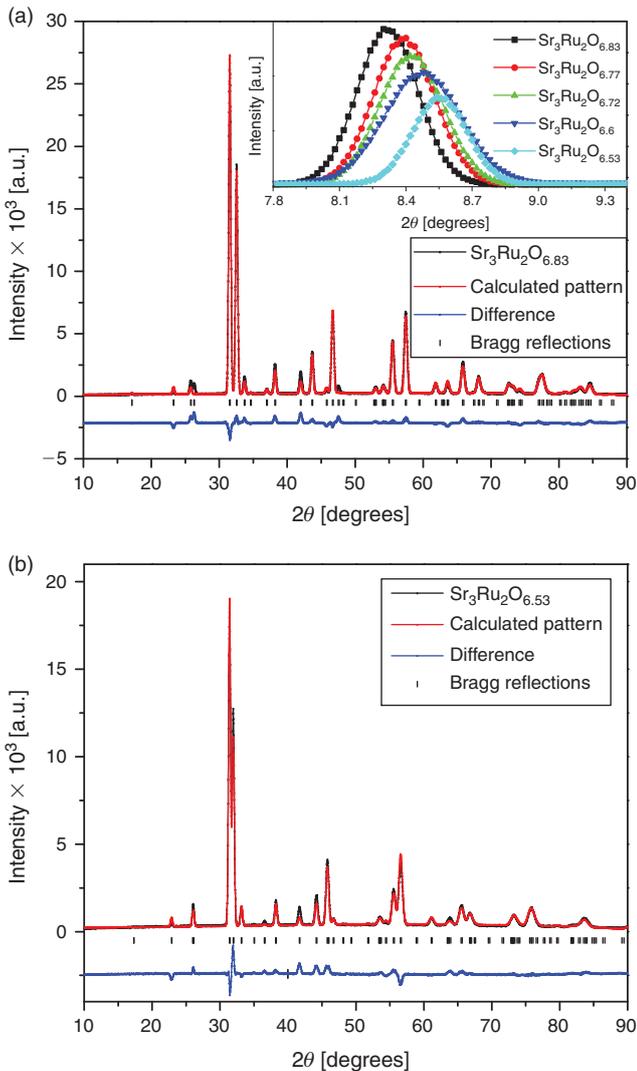


Fig. 2. Rietveld refinement of the (a) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.83}$ and (b) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.53}$ phases. The inset in (a) shows the (002) reflection shift as a function of oxygen content, as calculated from titration of the samples.

It is worth mentioning that the extent of the c -lattice parameter shortening, obtained by H_2 reduction of the samples, is greater than that reported for $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, subjected to high pressures.^[34] Taking into account the c -lattice parameter behaviour as a function of pressure at 300 K, $c(P)$, and assuming a linear behaviour of the c -lattice parameter compressibility,

$$\kappa_c = -\frac{dc(P)/dP}{c(0)}$$

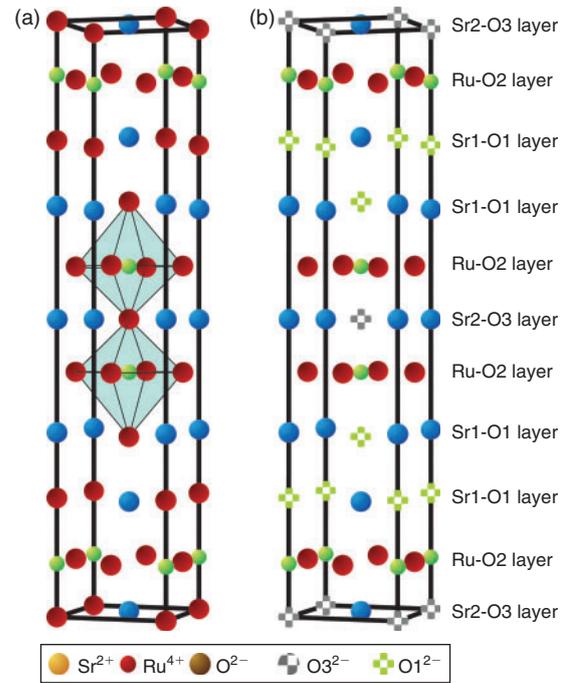


Fig. 3. (a) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ unit cell. In the octahedral coordination of Ru, one oxygen atom (O3) is shared between two octahedra along the c -axis. (b) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ unit cell whereby O1 and O3 sites are partially occupied. Based on Rietveld refinement results and crystal cell behaviour, the O2 site remains almost unaffected after reduction by H_2 .

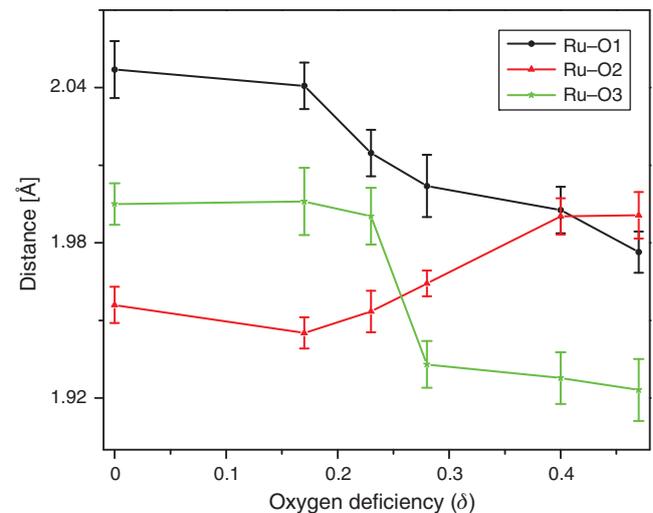


Fig. 4. Ru–O bond length in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ plotted as a function of oxygen deficiency, δ . These data were obtained from Rietveld refinement. O1 and O3 correspond to apical oxygen atoms in the $[\text{RuO}_6]$ octahedron and O2 corresponds to equatorial oxygen atoms as observed in Fig. 3.

reported by Shaked et al.,^[34] the equivalent uniaxial pressure on Sr₃Ru₂O_{7-δ} can be estimated as 0.0, 1.02, 3.32, 4.3, and 6.5 GPa for δ = 0.17, 0.23, 0.28, 0.40, and 0.47, respectively.

The removal of oxygen atoms by H₂ reduction changes the coordination environment of several ruthenium atoms that

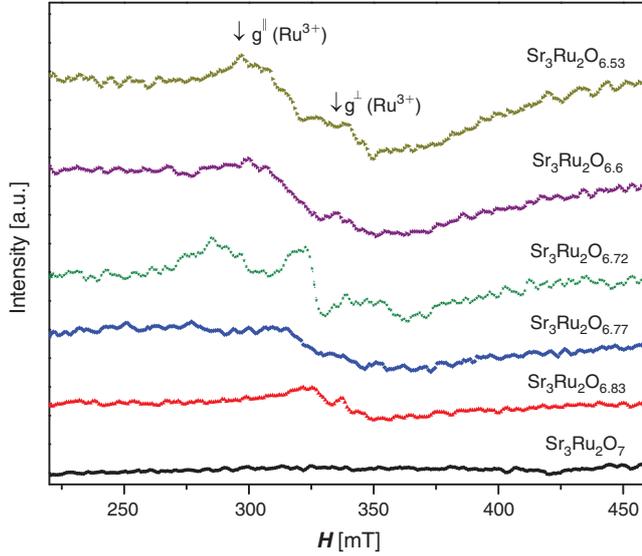


Fig. 5. X-band EPR spectra of Sr₃Ru₂O_{7-δ} powder samples at room temperature. For each spectral line, the intensity was divided by the number of moles of ruthenium to observe the $S = 1/2$ (Ru³⁺) contributions. The spectral lines were shifted for clarity.

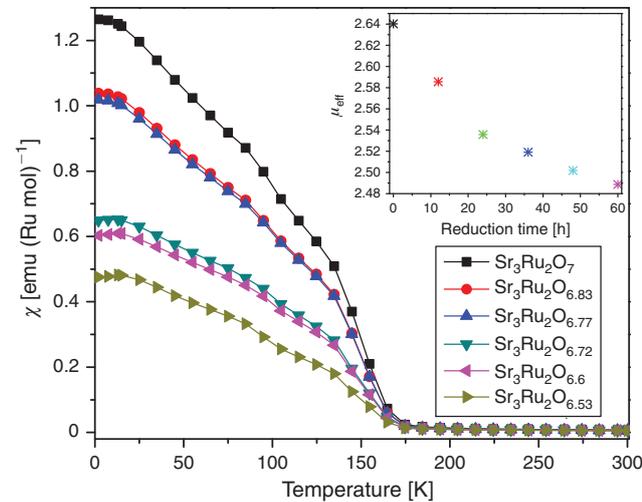


Fig. 6. Magnetic susceptibility $\chi(T)$ measured in an applied field of 1000 Oe as a function of temperature, T . The inset shows the μ_{eff} for Sr₃Ru₂O_{7-δ}, as calculated from the $(\chi - \chi_0)^{-1}$ vs T plot.

varies from six (octahedral, Fig. 3a), to five (square pyramidal), or to four (square planar, Fig. 3b) coordination.^[27,28,35]

EPR Analyses

EPR spectra (Fig. 5) of the Sr₃Ru₂O_{7-δ} compounds show a broad signal that increases as a function of δ that can be attributed to the presence of Ru³⁺. The Sr₃Ru₂O₇ spectrum did not produce any signals. The absence of EPR signals in the stoichiometric compound that only contains Ru⁴⁺ (silent cation) could be explained in terms of strong zero-field splitting and/or relaxation because of the strong coupling between the spin and orbital momentum.^[36,37] The signals observed in the reduced phases were assigned to Ru³⁺ that has a 4d⁵ electronic configuration. All reduced samples present signals around the same applied magnetic field and the obtained $g_{\parallel} = 2.477$ and $g_{\perp} = 2.161$ with $\hat{g} = 2.27$.

For comparative purposes, a Ru³⁺-Ru⁴⁺ mixture on a commercial TiO₂ powder sample displays a Ru³⁺-EPR g value of 2.08.^[36] Furthermore, under a similar coordination environment, Ru³⁺-doped perovskite PbTiO₃ single crystals display g tensors, $g_{\parallel} \approx 1.155$ and $g_{\perp} \approx 2.188$, that are associated with Ru³⁺ in a tetragonally distorted (elongated) octahedral site.^[38] Values reported in this work are in good agreement with those in Ru/SnO₂ ($g = 2.40$ and 2.31), assigned to Ru³⁺.^[39] The deviation from the free electron spin g factor in samples containing Ru³⁺ is due to the excited states of Ru³⁺ and/or spin-orbit coupling associated with the 4d cation.^[40,41]

Magnetic Properties

Fig. 6 shows the temperature (T) dependence of the direct current (dc) magnetic susceptibility (χ) for Sr₃Ru₂O_{7-δ} compounds, obtained in an applied magnetic field of $H = 1000$ Oe from 2 to 300 K; the inset of Fig. 6 shows the effective magnetic moment per Ru ion, estimated from the Curie constant (C) for each compound. Magnetic susceptibility analysis of the samples suggests a predominant ferromagnetic (FM) feature at low temperatures for the reduced phases and the parent compound. This behaviour was previously reported by Cao et al.^[10] whereby a single crystal was prepared by the flux method. On the other hand, single crystal Sr₃Ru₂O₇, grown by the float zone method, displays no ferromagnetic behaviours.^[8]

Several studies have pointed out that magnetic properties are related to the rotation of the [RuO₆] octahedron. Huang et al. have reported paramagnetic behaviour with the octahedron rotated 15° with respect to the Ru-O-Ru beeline,^[42] whereas Stone et al. reported a ferromagnetic transition at 150 K,^[13] considering a non-rotating octahedron. This controversial behaviour could be attributed to the presence of magnetic impurities^[43] such as SrRuO₃ ($T_c = 160$ K).^[44]

In the high-temperature region, the experimental data agrees with the Curie-Weiss law ($\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$) and the numerical results are shown in Table 3.

Table 3. Magnetic parameters for Sr₃Ru₂O_{7-δ} obtained from a high-temperature fit using the Curie-Weiss equation
 μ_{eff} , effective magnetic moment; μ_B , Bohr magneton; χ_0 , temperature-independent term; emu, electromagnetic unit

	Chemical composition					
	Sr ₃ Ru ₂ O ₇	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.83}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.77}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.72}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.6}	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.53}
$\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$	2.64	2.59	2.54	2.52	2.50	2.49
$\chi_0 [\text{emu (Ru mol)}^{-1}] \times 10^{-3} \text{ emu (Ru mol)}^{-1}$	1.28	0.05	0.04	0.50	0.70	2.48
θ [K]	151	151	151	150	150	150

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ exhibits a $\mu_{\text{eff}} = 2.64 \mu_{\text{B}}$ that is in good agreement with earlier reports for this system (i.e. $\mu_{\text{eff}} = 2.52 \mu_{\text{B}}$ and $2.63 \mu_{\text{B}}$).^[8,10] For the reduced phases, μ_{eff} decreases as a function of δ until $\mu_{\text{eff}} = 2.49 \mu_{\text{B}}$ for $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_{6.53}$. The reduced μ_{eff} values suggest the coexistence of Ru^{4+} ($S=1$) and Ru^{3+} ($S=1/2$), with an associated theoretical $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$ and $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ for Ru^{4+} and Ru^{3+} ions, respectively. In the paramagnetic region, the $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{3+}$ magnetic moments are not expected to be affected by their corresponding environments. It is worth mentioning that the coordination environment does not affect the spin magnetic moment of the Ru^{3+} cation. As observed from Table 3, the Curie temperature, θ , is around 150 K and agrees well with the value reported by Stone et al.^[13] Thus, the constant transition temperature for ferromagnetism cannot be employed to evaluate the oxygen content of the samples. Nevertheless, based on the change in the magnetic moment, it is clear that Ru^{3+} is present in all reduced samples. Additionally, the likely presence of ferromagnetic impurities in SrRuO_3 that is below the detection limit of X-ray diffraction techniques can influence the magnetic behaviour of our samples. Nevertheless, evaluation of Ru^{3+} and effective magnetic moment are not affected by such impurities. However, the observed magnetic behaviours at temperatures below 150 K are slightly atypical for the $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ system.^[13] Taking into account these magnetic measurements, we conclude that the SrRuO_3 phase is present at a fraction of $\sim 1.7\%$ that remains almost constant for all reduced samples.

Conclusions

X-ray diffraction patterns show that all reduced compounds of the $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ phase belong to an $I4/mmm$ space group in the $0.0 \leq \delta \leq 0.47$ range.

Rietveld refinement results and potentiometric titrations show the formation of mixed valence compounds from $\text{Sr}_3\text{Ru}_{1.66}^{4+}\text{Ru}_{0.34}^{3+}\text{O}_{6.83}$ to $\text{Sr}_3\text{Ru}_{1.06}^{4+}\text{Ru}_{0.94}^{3+}\text{O}_{6.53}$. However, it was impossible to obtain a similar phase, $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_6$, to that reported for $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ and SrFeO_2 with the infinite layer crystal structure.

Potentiometric titrations show an increment of the δ value, up to 0.47, as a function of the reaction time.

The reduced phases of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ show a decrease of the c -lattice parameter and an increase of the a -lattice parameter as a function of δ ; this behaviour is due to the loss of the oxygen atoms (O1 and O3), apically coordinated to Ru, and partial reduction from Ru^{4+} to Ru^{3+} .

Magnetic behaviour and the EPR spectra of the reduced samples of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ demonstrate the existence of Ru^{3+} ions, as indicative of the decrease in μ_{eff} as a function of δ and the Ru^{3+} -associated EPR signals.

Supplementary Material

The plots of the Rietveld refinements of the 24-, 36- and 48-h compounds are shown in Figs S1–S3, respectively, which are available on the Journal's website.

Acknowledgements

The authors thank Cecilia Salcedo and Alejandro Solano (USAI laboratories at the Facultad de Química, UNAM) for valuable help with X-ray diffraction and EPR measurements, respectively. We also thank Dr R. Escudero, Dr F. Morales, and Dr E. Zeller for valuable discussions. This work was performed with support from DGAPA-UNAM (Projects PAPIIT IN214213 and IN113913).

References

- [1] G. Amow, S. J. Skinner, *J. Solid State Electr.* **2006**, *10*, 538. doi:10.1007/S10008-006-0127-X
- [2] K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta, K. Koumoto, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 063717. doi:10.1063/1.2349559
- [3] X. Y. Zhang, Y. Chen, Z. Y. Li, *J. Alloy. Compd.* **2008**, *459*, 51. doi:10.1016/J.JALLCOM.2007.05.022
- [4] N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Appl. Catal. B-Environ.* **2003**, *40*, 21. doi:10.1016/S0926-3373(02)00123-6
- [5] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* **1994**, *372*, 532. doi:10.1038/372532A0
- [6] H. Yaguchi, Y. Maeno, *Physica C* **2004**, *408–410*, 197. doi:10.1016/J.PHYSC.2004.02.085
- [7] R. Fittipaldi, M. Cuoco, V. Granata, C. Noce, S. Pace, D. Stornaiuolo, D. Born, F. Tafuri, S. Kittaka, Y. Maeno, A. Vecchione, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *150*, 052056. doi:10.1088/1742-6596/150/5/052056
- [8] S. I. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka, Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R6089. doi:10.1103/PHYSREVB.62.R6089
- [9] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, B. Batlogg, S. Carter, R. M. Fleming, O. Zhou, L. W. Rupp Jr, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 141. doi:10.1006/JSSC.1995.1195
- [10] G. Cao, S. McCall, J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, R672. doi:10.1103/PHYSREVB.55.R672
- [11] S. I. Ikeda, N. Shirakawa, T. Yanagisawa, Y. Yoshida, S. Koikegami, S. Koike, M. Kosaka, Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 1322. doi:10.1143/JPSJ.73.1322
- [12] J. Hooper, M. H. Fang, M. Zhou, D. Fobes, N. Dang, Z. Q. Mao, C. M. Feng, Z. A. Xu, M. H. Yu, C. J. O'Connor, G. J. Xu, N. Andersen, M. Salamon, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 060403. doi:10.1103/PHYSREVB.75.060403
- [13] M. B. Stone, M. D. Lumsden, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, S. E. Nagler, Y. Qiu, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 174426. doi:10.1103/PHYSREVB.73.174426
- [14] M. Chiao, C. Pfeleiderer, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, R. S. Perry, A. P. Mackenzie, Y. Maeno, *Physica B* **2002**, *312–313*, 698. doi:10.1016/S0921-4526(01)01203-0
- [15] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, A. P. Mackenzie, *Science* **2001**, *294*, 329. doi:10.1126/SCIENCE.1063539
- [16] P. Gegenwart, F. Weickert, R. S. Perry, Y. Maeno, *Physica B* **2006**, *378–380*, 117. doi:10.1016/J.PHYSB.2006.01.047
- [17] V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, S. Dikmen, M. Croft, T. Egami, M. Greenblatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9050. doi:10.1021/JA063031O
- [18] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, *450*, 1062. doi:10.1038/NATURE06382
- [19] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, J. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8843. doi:10.1021/JA991573I
- [20] G. D. Blundred, C. A. Bridges, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3562. doi:10.1002/ANIE.200453819
- [21] F. D. Romero, S. J. Burr, J. E. McGrady, D. Gianolio, G. Cibin, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1838. doi:10.1021/JA309798E
- [22] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748; **1994**.
- [23] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210. doi:10.1107/S0021889801002242
- [24] R. A. Young, *The Rietveld Method*, 1st ed. **1993** (Oxford University Press: New York, NY).
- [25] J. L. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2381. doi:10.1021/JA01409A006
- [26] J. L. Howe, F. N. Mercer, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2926. doi:10.1021/JA01689A010
- [27] B. Hu, T. McCandless, M. Menard, V. B. Nascimento, J. Y. Chan, E. W. Plummer, R. Jin, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 184104. doi:10.1103/PHYSREVB.81.184104

- [28] S. Ikeda, Y. Maeno, M. Nohara, T. Fujita, *Physica C* **1996**, *263*, 558. doi:10.1016/0921-4534(95)00718-0
- [29] V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, T. Egami, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 955. doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2006.01.028
- [30] Z. Zhang, M. Greenblatt, J. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 402. doi:10.1006/JSSC.1994.1059
- [31] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751. doi:10.1107/S0567739476001551
- [32] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1997**, *93*, 629. doi:10.1039/A606455H
- [33] J. B. Goodenough, *Supercond. Sci. Tech.* **1990**, *3*, 26. doi:10.1088/0953-2048/3/1/005
- [34] H. Shaked, J. D. Jorgensen, S. Short, O. Chmaissem, S. I. Ikeda, Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 8725. doi:10.1103/PHYSREVB.62.8725
- [35] J. Hadermann, O. Perez, N. Creon, C. Michel, M. Hervieu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2344. doi:10.1039/B701449J
- [36] J. Kiwi, R. Prins, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 579. doi:10.1016/S0009-2614(86)80177-4
- [37] S. Hosokawa, Y. Fujinami, H. Kanai, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, *240*, 49.
- [38] P. G. Clem, D. A. Payne, W. L. Warren, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 5865. doi:10.1063/1.359167
- [39] V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, K. Vijayamohan, S. G. Hedge, D. Srinivas, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2565. doi:10.1021/JP002813F
- [40] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 1st ed. **1984** (Wiley: New York, NY).
- [41] A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, N. M. Lapchuk, E. N. Naumovich, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *63*, 240. doi:10.1016/S0254-0584(99)00230-8
- [42] Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. Jarupatrakorn, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8515. doi:10.1103/PHYSREVB.58.8515
- [43] S. Ikeda, Y. Maeno, T. Fujita, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 978. doi:10.1103/PHYSREVB.57.978
- [44] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mieville, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *J. Phys.-Condens. Mat.* **1996**, *8*, 10111. doi:10.1088/0953-8984/8/48/026