



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

**Estudio de propiedades magnéticas y de transporte
eléctrico de niquelatos de gadolinio.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Renata Virginia Miranda Rojas

TUTOR

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Departamento de Física y Química Teórica-Facultad de Química, UNAM.

Ciudad universitaria, Ciudad de México, Noviembre de 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

**Estudio de propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de
niquelatos de gadolinio.**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Renata Virginia Miranda Rojas



Ciudad de México, Noviembre de 2020

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre
Instituto De Física UNAM

VOCAL:

Dr. Heriberto Pfiffer Perea
Instituto de Investigación en Materiales UNAM

VOCAL:

Dra. María de Rocío Redón de la Fuente
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología UNAM

VOCAL:

Dr. Federico González García
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

SECRETARIO:

Marco Polo Jiménez Segura
Facultad de Química UNAM

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi Universidad, mi Alma Máter, la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi segundo hogar, por enriquecerme como ser humano y profesional, orgullosa de ser de corazón azul y oro hoy y siempre.

Al Posgrado en Ciencias Químicas UNAM, por permitirme ser parte de su estudiantado.

Deseo extender un sincero agradecimiento al gran número de personas que de diversas maneras me ayudaron a realizar esta investigación a lo largo de más de dos años.

Al Dr. Gustavo Tavizón, mi tutor, por haberme guiado dentro del maravilloso mundo de los cristales, del estado sólido, por todo el apoyo brindado a lo largo de este proyecto en el ámbito académico y personal, por compartir su gran pasión por la investigación y mostrar ante todo su calidad como ser humano, estoy sinceramente agradecida con usted.

A los miembros de mi jurado, por el tiempo que dedicaron a la revisión de este estudio, al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre del IF-UNAM por su comprensión, al Dr. Heriberto Pfiffer Perea del IIM-UNAM por su atención, a la Dra. María de Rocío Redón de la Fuente del ICAT-UNAM por su entusiasmo, al Dr. Federico González García de la UAM-I por su disposición y al Dr. Marco Polo Jiménez Segura de la FQ-UNAM por el interés y la ayuda brindada

Al Físico Lázaro Huerta Arcos del IMM-UNAM por su gran disposición de ayudarme en el análisis de espectros de Fotoelectrones de Rayos X, por su orientación y dedicación a este trabajo, sin él no hubiera sido igual.

Al Dr. José De Jesús García Valdez por permitirme trabajar en su laboratorio y facilitarme la realización de microtutuciones en atmósfera controlada, además de guiarme en el mundo analítico.

Al M. en C. Jorge Barreto y al laboratorio SQUID del IF-UNAM, por la facilidad brindada para la realización de medidas magnéticas.

A la Q. I. Cecilia Salcedo del USAII de la FQ-UNAM, por su apoyo en las mediciones de los patrones de difracción de Rayos X.

A mis compañeros de laboratorio F-104, Raúl, Cris, Jorge y Juan, por la compañía durante este trabajo, por hacerme reír y por todos los momentos compartidos. Y claro, al Dr. José Francisco Gómez García por su enorme capacidad y disposición de compartir conocimiento en todo momento.

Este trabajo se realizó gracias a la beca de maestría CONACyT con número de CVU **886995**.

Este trabajo se realizó con ayuda del proyecto **PAPIIT IN-225217**.

*....y entonces te fuiste así como se alejan
las estrellas fugaces...*

*Para la estrella más grande que tengo
en el cielo....*

AAAF

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| CONTENIDO | 1 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 4 |
| ÍNDICE DE GRÁFICAS | 6 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 8 |
| RESUMEN | 9 |
| INTRODUCCIÓN | 10 |
| LA ESTRUCTURA CRISTALINA..... | 10 |
| Perovskitas..... | 10 |
| Factor de tolerancia | 12 |
| Distorsiones geométricas | 13 |
| Estructuras derivadas de la perovskita..... | 16 |
| Estructura cristalina de perovskitas laminares | 17 |
| Estabilidad de perovskitas laminares | 20 |
| Propiedades de las perovskitas laminares..... | 21 |
| NIQUELATOS DE GADOLINIO. R-P CON N = 1 | 22 |
| CUPRATOS Y NIQUELATOS SUPERCONDUCTORES..... | 23 |
| DEFECTOS CRISTALINOS | 25 |
| Notación de defectos puntuales | 27 |
| TRANSPORTE ELÉCTRICO..... | 30 |
| Estructura Perovskita ABO_3 | 30 |
| Influencia de la dimensionalidad de la perovskita en la estructura electrónica..... | 32 |
| MAGNETISMO | 34 |
| MAGNETISMO EN PEROVSKITAS | 34 |
| Consideraciones generales | 34 |
| Teoría de paramagnetismo de Langevin | 36 |
| Orden magnético | 41 |
| Ley de Curie-Weiss | 43 |
| HIPÓTESIS | 47 |
| OBJETIVOS | 48 |

| | |
|---|-----|
| OBJETIVO GENERAL..... | 48 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 48 |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 49 |
| SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS | 49 |
| CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 50 |
| Difracción de Rayos X y refinamiento Rietveld..... | 50 |
| Valoraciones yodométricas | 51 |
| Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)..... | 57 |
| TRANSPORTE ELÉCTRICO | 57 |
| MAGNETISMO..... | 61 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 62 |
| SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 62 |
| Refinamientos estructurales de Rietveld | 64 |
| Yodometría (técnica química)..... | 72 |
| Potenciometria (técnica electroquímica)..... | 75 |
| Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (técnica espectroscópica)..... | 77 |
| TRANSPORTE ELÉCTRICO..... | 89 |
| • Resistencia eléctrica | 89 |
| • Densidad de estados (DOS)..... | 94 |
| | 96 |
| MAGNETISMO..... | 98 |
| CONCLUSIONES..... | 106 |
| REFERENCIAS | 107 |
| ANEXO | 114 |
| Refinamientos de Rietveld | 114 |
| Titulaciones potenciométricas..... | 117 |
| FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS | 120 |
| SÍNTESIS..... | 120 |
| CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 121 |
| • Difracción de Rayos X en Polvos..... | 121 |
| • Refinamiento estructural por el método de Rietveld..... | 123 |
| • Titulaciones yodométricas | 126 |
| • Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ó XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)..... | 129 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| TRANSPORTE ELÉCTRICO..... | 131 |
| • Resistencia eléctrica | 131 |
| • Densidad de estados (DOS) | 133 |
| MAGNETISMO..... | 135 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Celda unitaria de la perovskita ideal simple. El catión A (blanco) se encuentra en el centro de la celda, el B (verde) en los vértices de ésta y el anión (rojo) en medio de las aristas de la celda unidad. | 11 |
| Figura 2. Diagrama de energía para los orbitales d en un ion d^7 que experimenta una distorsión Jahn-Teller. Izquierda, los dos enlaces orientados sobre el eje z son más largos que los cuatro orientados en el plano xy, de ahí que el orbital d_z^2 es de menor energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$. Centro, no hay distorsión J-T. Derecha, los enlaces paralelos a los ejes x y y son más largos que los ubicados sobre el eje z, por lo que el orbital $d_{x^2-y^2}$ es de menor energía que el orbital d_z^2 | 15 |
| Figura 3. Estructuras de perovskitas laminares. | 17 |
| Figura 4. Vista a lo largo del eje cristalográfico c de diferentes familias de estructuras de perovskitas, (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ y (c) $n = \infty$ | 18 |
| Figura 5. Perovskita laminar de la familia Ruddlesden-Popper, con Gd^{3+}/Sr^{2+} en posición A, Ni^{2+}/Ni^{3+} en posición B y O^{2-} como anión. | 19 |
| Figura 6. Cambios en la energía al introducir un cualquier tipo de defecto en un cristal perfecto. | 26 |
| Figura 7. Diagrama de orbitales moleculares del esqueleto BO_3 de la perovskita ideal. | 30 |
| Figura 8. Estructura de perovskita cúbica ideal, con el catión de la posición B en los vértices. (Googenough, 2001) | 31 |
| Figura 9. Fracción de momentos paramagnéticos entre ángulos θ y $\theta + d\theta$ alrededor de un eje es equivalente al área fraccional que el ángulo $d\theta$ barre en la superficie de la esfera (Spaldin, 2003). | 37 |
| Figura 10. Función de Langevin, $L(\alpha)$ | 38 |
| Figura 11. Comparación de la temperatura en sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas (de izquierda a derecha). Izquierda, una muestra paramagnética que sigue la ley de Curie. Centro, una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie T_C , el efecto cooperativo de los espines se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. Derecha, en una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel T_N , la interacción de los espines se traduce en una disminución de la susceptibilidad | 42 |
| Figura 12. Dependencia de la temperatura con el inverso de la susceptibilidad magnética para materiales ferromagnéticos, antiferromagnético y ferrimagnético. --- | 45 |
| Figura 13. Sistema de mufla tubular acoplada a tanque de oxígeno con salida de gases. | 50 |
| Figura 14. Sistema para titulaciones. a) entrada de nitrógeno, b) entrada de bureta y c) salida de nitrógeno. | 52 |
| Figura 15. Sistema para microtitulaciones seguidas potenciométricamente. Por la boca de en medio se encuentra la entrada de la microbureta, en la boca derecha la entrada de nitrógeno y en la boca izquierda la salida de gas. Los electrodos de referencia e indicador se encuentran en la boca izquierda y derecha respectivamente. | 55 |

| | |
|--|-----|
| Figura 16. Curvas de titulación potenciométrica del tiosulfato de sodio utilizado como reactivo valorante en las valoraciones de contenido de níquel (III). ----- | 56 |
| Figura 17. Ejemplo de diagrama de resistencia a 4 puntas a bajas temperaturas.----- | 58 |
| Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los siete compuestos sintetizados por medio del método del complejo polimerizable. ----- | 62 |
| Figura 19. Patrones de difracción de los 7 compuestos sintetizados, con los índices de Miller de las reflexiones más intensas (al final de este trabajo se anexa la información de todas las reflexiones). ----- | 63 |
| Figura 20. Estructura obtenida con los datos cristalográficos reportados en la ICDD-PDF, Con el código de la ICSD 081915. ----- | 67 |
| Figura 21. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+6}$. En donde se muestran los octaedros y dentro de éstos se encuentra el níquel. ----- | 69 |
| Figura 22. Esquema de reacción: a) Formación del quelato, b) polimerización. ----- | 121 |
| Figura 23. Interacción entre los Rayos X y la estructura cristalina de un material.-- | 122 |
| Figura 24. Representación gráfica de una valoración potenciométrica. Determinación del punto final. ----- | 127 |
| Figura 25. Electrodo de referencia Ag/AgCl. ----- | 128 |
| Figura 26. Diagrama del proceso fotoeléctrico, a) emisión de fotoelectrón, b) emisión de electrón auger. ----- | 130 |
| Figura 27. Espectro XPS 2p de S en $Na_2S_2O_3$ y Na_2SO_4 . Cada señal es un doblete debido a los dos estados espín-orbital, 1/2 y 3/2 del orbital 2p (West, 1985). ----- | 130 |
| Figura 28. Arreglo para la detección de fotoelectrones (E. de Jesús, s.f.). ----- | 131 |
| Figura 29. Esquema de un experimento de resistencia eléctrica (a) 2 puntas y (b) arreglo a 4 puntas. ----- | 132 |
| Figura 30. Relaciones de dispersión energética para electrones libres y para un cristal. ----- | 133 |
| Figura 31. Principio de un magnetómetro SQUID (E. de Jesús, s.f.).----- | 136 |
| Figura 32. Efecto Cooper en unión de Josephson (E. de Jesús, s.f.).----- | 136 |

ÍNDICE DE GRÁFICAS

| | |
|--|----|
| Gráfica 1. Refinamiento por el método de Rietveld para el sistema $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$. Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. | 66 |
| Gráfica 2. Refinamiento por el método de Rietveld para el sistema $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$. Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad. | 66 |
| Gráfica 3. Parámetros de red en función de la cantidad de estroncio bajo la simetría $I4/mmm$, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld. | 70 |
| Gráfica 4. Relación de tetragonalidad (c/a) de los compuestos en función del contenido de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento estructural. | 70 |
| Gráfica 5. Longitudes de enlace de $Ni-O_{\text{ecuatorial}}$ (rojo) y $Ni-O_{\text{axial}}$ (azul) respecto al contenido de estroncio. | 70 |
| Gráfica 6. Titulación potenciométrica del sistema $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia. | 76 |
| Gráfica 7. Titulación potenciométrica del sistema $GdSrNiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia. | 76 |
| Gráfica 8. Titulación potenciométrica del sistema $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia. | 76 |
| Gráfica 9. Barrido de fotoelectrones de los compuestos con estequiometría $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 | 78 |
| Gráfica 10. Espectros XPS de alta resolución del orbital $Gd 4d_{5/2}$. Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar el desdoblamiento múltiple característico de lantánidos. | 79 |
| Gráfica 11. Espectros XPS de alta resolución del orbital $Sr 3d$, en donde aparece el desdoblamiento del orbital en $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de menor a mayor energía (verde). Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. Las señales azules corresponden al desdoblamiento del orbital del estroncio en carbonato de estroncio. | 80 |
| Gráfica 12. Espectros XPS de alta resolución del orbital $Ni 2p$, en donde aparece el desdoblamiento del orbital en $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de menor a mayor energía, con sus respectivas señales de satélites. Se observa claramente las simulaciones de dos especies de níquel presentes en la muestra, Ni^{2+} (azul) y Ni^{3+} (anaranjado). Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. | 81 |
| Gráfica 13. Espectros XPS de alta resolución del orbital $O 1s$. Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar la presencia de diferentes ambientes químicos para el oxígeno. Espectros XPS de alta resolución del orbital $O 1s$. Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar la presencia de diferentes ambientes químicos para el oxígeno. | 82 |
| Gráfica 14. Comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para sistemas compuestos de la fase $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ | 89 |

| | |
|--|-----|
| Gráfica 15. Ajuste tipo Arrhenius en el intervalo de altas temperaturas para la fase $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ con diferentes concentraciones de estroncio (x)..... | 91 |
| Gráfica 16. Estudio bajo la teoría de Mott con la particularidad de un sistema bidimensional, $s=3$. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de 17 a 57 K. | 93 |
| Gráfica 17. Densidad de estados para el compuesto $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$ | 95 |
| Gráfica 18. Densidad de estados para el compuesto $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$ | 96 |
| Gráfica 19. Susceptibilidad magnética obtenida por medio del experimento FC de los 7 compuestos obtenidos en función de la temperatura..... | 98 |
| Gráfica 20. Ajuste de Curie Weiss de FC para los sistemas de estudio. | 99 |
| Gráfica 21. Susceptibilidad magnética experimental del sistema $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$, susceptibilidad magnética de gadolinio y níquel en el mismo sistema..... | 103 |
| Gráfica 22. Ajuste Curie-Weiss para el sistema $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$, así como para la contribución de gadolinio y níquel. | 104 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Notación para defectos Kröger -Vink en cristales. (Tilley, 2008)..... | 28 |
| Tabla 2. Datos cristalográficos para el compuesto GdSrNiO ₄ , reportados por P. Attfield y M. James con parámetros de red de a=3.7718 Å, c=12.2163 Å, α=β=γ=90°. Estructura tetragonal. | 65 |
| Tabla 3. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos al realizar el refinamiento de los patrones de DRX por el método de Rietveld..... | 67 |
| Tabla 4. Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural de Rietveld.68 | |
| Tabla 5. Longitudes de enlace de Ni-O _{ecuatorial} (con posición de Wyckoff 4c) y Ni-O _{axial} (con posición de Wyckoff 4e). | 71 |
| Tabla 6. Resultados de titulación yodométrica, utilizando tiosulfato de sodio como reactivo valorante..... | 73 |
| Tabla 7. Resultados de titulación potenciométrica, utilizando tiosulfato de sodio como reactivo valorante..... | 77 |
| Tabla 8. Relación en el contenido de níquel(II), níquel(III) y estequiometría de oxígeno en los compuestos estudiados por XPS y energía de enlace de la contribución principal del orbital Gd 4d, Sr 3d, Ni 2p _{3/2} , y O 1s..... | 83 |
| Tabla 9. Resumen del estudio por diferentes métodos de la formación de Ni(III) en las muestras y de la extrapolación para conocer la estequiometría del oxígeno. | 85 |
| Tabla 10. Factor de tolerancia de Goldschmidt para las diferentes estequiometrías en el sistema Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} | 87 |
| Tabla 11. Valores obtenidos del análisis lineal tipo Arrhenius en función de la temperatura..... | 91 |
| Tabla 12. Propiedades electrónicas del sistema Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} , haciendo uso de Variable Range Hopping. | 94 |
| Tabla 13. Constantes magnéticas para el sistema de estudio Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} obtenidas por medio del experimento Field Cooling. | 99 |
| Tabla 14. Momento magnético efectivo experimental, momento magnético efectivo teórico si no existiera la producción de Ni ³⁺ y momento magnético efectivo que se esperaría según la estequiometría obtenida por yodometrías..... | 102 |
| Tabla 15. Datos obtenidos de ajuste Curie-Weiss para Gd _{1.25} Sr _{0.75} NiO _{4+δ} | 104 |
| Tabla 16. Parámetros de reflexión reportados por Paul Attfield con la entrada 01-089-0430 del ICDD. | 116 |

RESUMEN

Recientemente, los compuestos con estructura del tipo perovskita Ruddlesden-Popper han sido ampliamente estudiados, principalmente debido a la similitud estructural y propiedades electrónicas que presentan con los cupratos superconductores de altas temperaturas.

Para la realización de este trabajo, el sistema $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ se obtuvo mediante el método del precursor polimérico (Síntesis de Pechini) (Attfield, 1996).

Estructuralmente, se tiene un compuesto con estructura de perovskitas laminares perteneciente a la familia Ruddlesden-Popper (R-P) con $n=1$, que tiene como fórmula general $(A_{n+1}B_nO_{3n+1})$, en la que A es un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, y B es un metal de transición (Greenblatt, 1997). En esta fórmula, n representa el número de octaedros BO_6 de la unidad estructural de la perovskita que están apilados en la celda unitaria a lo largo del eje c .

El intervalo de formación del sistema en el presente estudio es $0.75 \leq x \leq 1.25$. La estructura cristalina se ha determinado mediante difracción de rayos X de polvos, utilizando radiación de K_α de Mo. A través de refinamientos estructurales de Rietveld con el código GSASII (Von Drele, R. and Toby, 2019) se pudo determinar que los parámetros de celda asociados a una celda unitaria tetragonal dada por la simetría $I/4mmm$ presenta interesantes cambios que dependen el contenido de Sr.

Se realizaron estudios de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y titulaciones yodométricas seguidas por potenciometría y por formación de complejos con almidón para determinar el contenido de Ni(II)/Ni(III) y de manera indirecta la cantidad de defectos de oxígeno (δ), que resultan de la adición de un ion aliovalente en la posición A (Chaudhari, Khandale and Bhoga, 2014).

Las propiedades eléctricas revelan un comportamiento de semiconductor que puede ser ajustado con una ecuación del tipo Arrhenius a altas temperaturas y que ajusta a la ley de Mott cuando la temperatura tiende a cero (Han, Davis and Nino, 2014). Mediante estos ajustes se evaluó la energía de activación de la conductividad, observando un abatimiento regular de ésta con el contenido de Sr y una metalización para altos valores de Sr. El estudio de la estructura electrónica de este sistema (Wien2k) permite observar un incremento en la densidad de estados (DOS) conforme el contenido de Sr aumenta en los compuestos.

Respecto a las propiedades magnéticas, se encuentra que todos los compuestos de la solución sólida $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ presentan comportamientos tipo Curie-Weiss en los que una interacción de corto alcance parece ser favorecida en algunas composiciones.

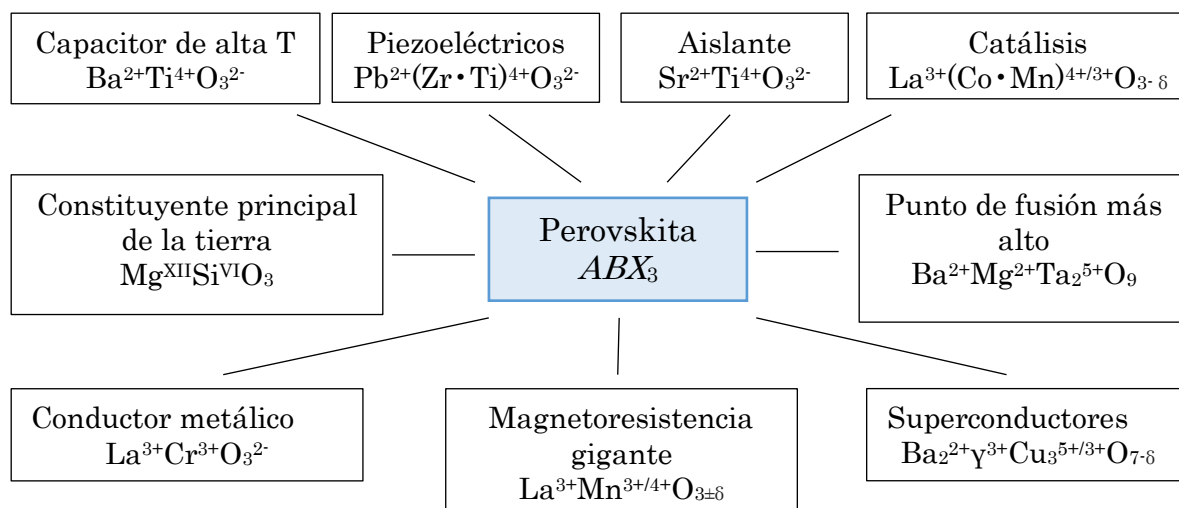
LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Perovskitas

Las perovskitas, son una familia de cerámicos (sólidos inorgánicos que combinan elementos metálicos con elementos no metálicos, generalmente oxígeno) que muy a menudo son óxidos mixtos que tienen un arreglo particular. En el caso más simple, las de fórmula cristalográfica ABX_3 , presentan un catión A en coordinación 12 y un catión B en coordinación 6, ambos con aniones del tipo X . Son sistemas cúbicos que admiten una gran cantidad de elementos, tanto en las posiciones cristalográficas de los cationes, como en aquéllas de los aniones, y de ahí derivan una gran cantidad de propiedades, que pueden mostrar.

Las perovskitas exhiben propiedades de gran interés tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que, en función del tipo de aniones y cationes que las constituyen, van desde aislantes a metálicas, además de semiconductoras, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras, entre otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas; ferro-, ferri- y anti ferromagnetismo, frustración y magnetismo de baja dimensionalidad (Alarcón Suesca, 2011).

Algunas son conductoras iónicas y otras tienen propiedades catalíticas. Ciertas perovskitas reúnen varias propiedades a la vez (Blanco and Fuertes, 2015).



En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la fórmula general ABX_3 , donde A es un catión voluminoso y electropositivo, generalmente un alcalino, alcalinotérreo o lantánido; B es un catión más pequeño, perteneciente a los metales de transición, o un elemento del bloque p ; X generalmente es oxígeno, pero esta posición podría de igual manera ser ocupada por un haluro. Como se muestra en la figura 1, el catión A se encuentra en el centro del cubo rodeado por 12 aniones y por 8 octaedros BX_6 , mientras que el catión B se sitúa en el centro de un octaedro y/o en los vértices de la celda unitaria; los aniones X están coordinados a dos cationes B y a cuatro A (Hazen, 1988). Las perovskitas con estructura ideal cristalizan con simetría cúbica, en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) con un parámetro de red $a \approx 4 \text{ \AA}$ y las posiciones de Wyckoff son las siguientes: $1b$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), $1a$ (0 0 0) y $3d$ ($\frac{1}{2} 0 0$) para los átomos A , B y X respectivamente (González, 2014).

La mayoría de las estructuras tipo perovskita que han sido estudiadas corresponden a óxidos, por lo que generalmente el anión es representado por oxígeno, y en este trabajo se hará referencia a óxidos con estructura tipo perovskita, sin embargo, como ya se ha mencionado, se debe tener claro que es posible tener un anión diferente.

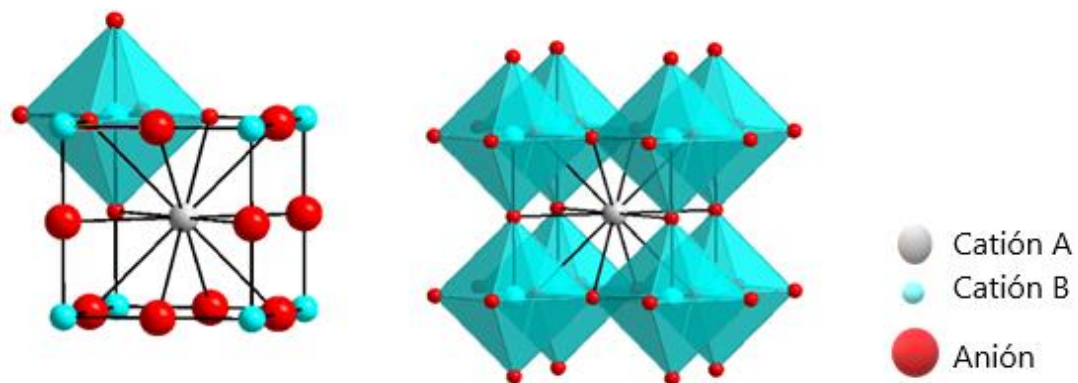


Figura 1. Celda unitaria de la perovskita ideal simple. El catión A (blanco) se encuentra en el centro de la celda, el B (verde) en los vértices de ésta y el anión (rojo) en medio de las aristas de la celda unidad.

La estructura perovskita es apropiada para variaciones en la composición ideal, basados en la forma ABX_3 , es decir es susceptible de realizar variaciones en los cationes A y B principalmente, que puede ser representado como $A_{1-x}A'_xB O_3$, $AB_{1-x}B'_x O_3$ o sistemas con deficiencia de oxígeno $ABO_{3-\delta}$, entre otras.

Factor de tolerancia

La estabilidad de los compuestos resultantes con estructura perovskita, depende de características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de los aniones y cationes insertados en la estructura y pueden expresarse mediante el “*Factor de tolerancia de Goldschmidt (t)*”.

En 1926, Victor Moritz Goldschmidt (Bhalla, Guo and Roy, 2000), hizo la primera descripción para el factor de tolerancia de la formación de estructuras tipo perovskitas, en la cual, después del estudio de un gran número de perovskitas sintéticas con diferentes composiciones, consideró que:

- *La relación entre los radios de los iones es fundamental para la estructura.*
- *La relación de radios R_O/R_A determina el número de coordinación del catión (del poliedro formado), en donde R_O y R_A son los radios del anión y del catión en posición A respectivamente.*
- *El empaquetamiento de poliedros sigue reglas simples (más tarde enunciadas por Pauling).*

Analizando estas consideraciones, Goldshmidt define el factor de tolerancia (t) como la variable a tener en cuenta para definir los límites del tamaño de los cationes que permite formar una fase tipo perovskita y está dado por la expresión mostrada en la ecuación 1. t es un número adimensional que relaciona los radios iónicos.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Se predicen estructuras estables de perovskitas para $0.77 \leq t \leq 1$. Un valor muy cercano a la unidad predice una mayor simetría y volúmenes de celda más pequeños. La estructura cúbica perfecta ($t = 1$) se logra cuando el catión A tiene el mismo tamaño que el ion oxígeno (1.35 Å) de acuerdo con la relación de la ecuación 1, pues se empaquetan más compactamente, dado que los cationes del sitio B se encuentran en los huecos octaédricos rodeados sólo por oxígeno. En una estructura de perovskita cúbica perfecta, los enlaces B–O–B son lineales, es decir, el ángulo de enlace es de 180° (Richter *et al.*, 2009).

La desviación de la simetría cúbica puede resultar en la inclinación de los octaedros BO₆ y, por lo tanto, en ángulos de enlace B–O–B reducidos. Para $t > 1$, las estructuras hexagonales tienden a ser estables, pues los enlaces A–O disminuyen y los B–O se

extienden, mientras que para $t < 1$ la estructura cambia de cúbica a romboédrica y luego a ortorrómbica, presentándose una disminución de simetría que implica la compresión de los enlaces $B-O$ y un estiramiento de los enlaces $A-O$. En esta situación, la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas por el desajuste en los tamaños de los cationes.

Distorsiones geométricas

La presencia de operaciones de simetría en el grupo espacial de la perovskita ideal $Pm\bar{3}m$ da lugar a una gran variedad de estructuras derivadas, fundamentalmente como consecuencia de tres efectos diferentes:

a) *Rotación o tilting de los octaedros.*

Este efecto es el más común y surge con el propósito de un acomodo de los cationes A en el centro del cubo, derivado de su tamaño, cuando es demasiado pequeño para ocupar el centro de un entorno cubo-octaédrico. Cuando un octaedro se inclina, con la finalidad de mejorar el empaquetamiento y disminuir la energía del cristal, causa el giro de los octaedros vecinos. Estas combinaciones de giros darán lugar a una gran cantidad de grupos espaciales posibles.

El efecto de inclinación o *tilting*, como es conocido, de los poliedros BX_6 induce una distorsión en el poliedro AX_{12} , que se traduce en una reducción del número de coordinación. Esto es debido a que algunos aniones se alejan significativamente del catión A durante la rotación del octaedro, y dejan de estar considerados dentro de la primera esfera de coordinación. Si el ángulo de giro es pequeño se conserva la coordinación $N=12$ y el entorno será un cubo-octaedro distorsionado. Al incrementar el ángulo de *tilting*, aumentan las diferencias entre las longitudes de enlace, y se forman enlaces largos, intermedios y cortos. Normalmente, sólo se consideran las cuatro distancias cortas y las cuatro intermedias, que dan lugar a poliedros AX_8 o incluso en los casos más extremos, sólo se tienen en cuenta las cuatro distancias más cortas, y entonces se observa una coordinación efectiva plano cuadrada AX_4 (González, 2014).

La notación estándar más utilizada para describir el *tilting*, es la introducida por Glazer (Nathan and Scobell, 2012), la cual consiste en describir los sistemas de *tilting* en base a las rotaciones de los octaedros sobre los tres ejes cartesianos, que coinciden con los ejes de una celda unidad cúbica. Las rotaciones en torno a los ejes se describen utilizando dos parámetros, el primero es una letra que especifica la magnitud relativa de la

rotación con respecto a la magnitud de la rotación de los otros ejes, por ejemplo en el sistema de *tilting* $\alpha^+ \alpha^+ \alpha^+$ el ángulo de giro es el mismo en los tres ejes, mientras que en el sistema $\alpha^+ \alpha^+ \alpha^-$ el ángulo de rotación en torno al eje z es distinto al de los ejes a y b . El segundo parámetro consiste en un superíndice que muestra el sentido relativo de la rotación de unos octaedros con respecto a otros, así, un superíndice negativo indica rotaciones opuestas entre los octaedros vecinos a lo largo de los ejes de rotación (los octaedros se disponen en antifase), mientras que un superíndice positivo se usa cuando la rotación tiene lugar en el mismo sentido (octaedros en fase). Si el superíndice es cero, no hay rotación a lo largo del eje en cuestión.

b) Distorsión octaédrica debido a efectos Jahn-Teller.

Las distorsiones de los poliedros de coordinación causadas por el efecto Jahn-Teller de primer orden han sido descritas en compuestos con iones de metales transición d^9 , d^7 (LS) y d^4 (HS) que contienen un número impar de electrones en los orbitales e_g , por ejemplo, Mn^{3+} , Cr^{2+} , Ni^{3+} y Cu^{2+} . Este efecto se presenta con el objetivo de romper la degeneración de los orbitales e_g de los cationes situados en los sitios B dentro de un campo cristalino y disminuir la energía de la red. La estabilización energética que supone este efecto da lugar a la distorsión del octaedro a lo largo de los ejes de simetría de orden cuatro, mediante la elongación y la compresión de los enlaces.

Considérese el ion $d^7 Ni^{3+}$ (LS) cuya configuración es $(t_{2g})^6 (e_g)^1$. Sólo un orbital e_g contiene un electrón y el otro se encuentra vacío. El orbital ocupado puede ser d_{z^2} o $d_{x^2-y^2}$; en la situación de ion libre, ambos tendrían la misma energía. Sin embargo, dado que el ion metálico no es un ion libre sino que está coordinado octaédricamente y los dos orbitales, e_g , están ocupados de manera desigual, ya no están degenerados. Los orbitales e_g , son orbitales de alta energía (en relación con t_{2g}), ya que apuntan directamente hacia los aniones que rodean al catión; el electrón en el orbital ocupado experimenta una repulsión más fuerte y tienen mayor energía que el orbital desocupado. Esta repulsión produce el alargamiento los enlaces metal-ligante en las direcciones del orbital ocupado, por ejemplo, si el electrón se encuentra en el orbital d_{z^2} , los dos enlaces metal-ligante a lo largo del eje z serán más largos que los otros cuatro enlaces metal-ligante que se localizan en dirección de los orbitales $d_{x^2-y^2}$, como se muestra en la figura 2.

El diagrama del nivel de energía para esta última situación se muestra en la figura 2, (a) el alargamiento del enlace metal-ligante a lo largo del eje z conduce a una disminución de la energía del orbital d_z^2 .

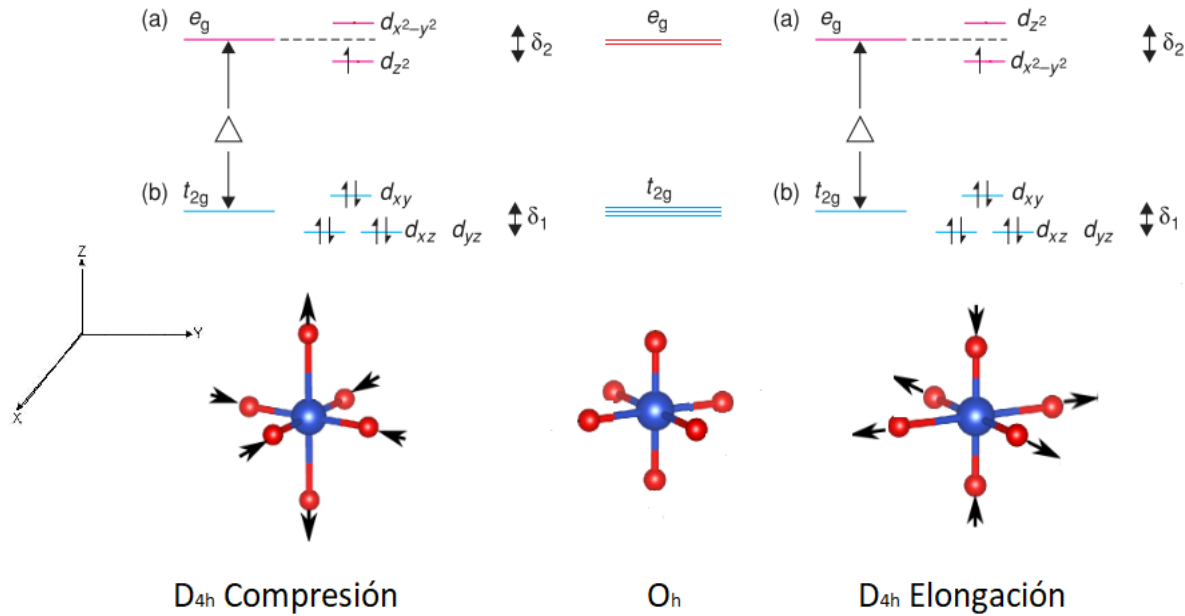


Figura 2. Diagrama de energía para los orbitales d en un ion d^7 que experimenta una distorsión Jahn-Teller. Izquierda, los dos enlaces orientados sobre el eje z son más largos que los cuatro orientados en el plano xy , de ahí que el orbital d_z^2 es de menor energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$. Centro, no hay distorsión J-T. Derecha, los enlaces paralelos a los ejes x y y son más largos que los ubicados sobre el eje z , por lo que el orbital $d_{x^2-y^2}$ es de menor energía que el orbital d_z^2 .

La estructura distorsionada se estabiliza en una cantidad $\frac{1}{2}\delta_2$ en relación con la disposición octaédrica regular y, por lo tanto, la estructura distorsionada se convierte en el estado fundamental observado (West, 1985).

c) Desplazamiento de los cationes B del centro de los octaedros.

El desplazamiento de los cationes B del centro de los octaedros BX_6 ha sido muy estudiado por ser el origen de las propiedades ferroeléctricas en las perovskitas (Alarcón Suesca, 2011). Este fenómeno tiene lugar en ausencia de *tilting*.

Los posibles desplazamientos que se producen pueden ser (González, 2014):

- i) a lo largo del eje de simetría cuaternario, originando una celda unitaria tetragonal

- ii) a lo largo de los ejes de rotación de orden 2, dando lugar a una simetría ortorrómbica
- iii) a lo largo de los ejes ternarios generando simetría romboédrica.

Estructuras derivadas de la perovskita

Existe una gran variedad de estructuras derivadas de la perovskita que se pueden dividir en dos grandes grupos.

- Estructuras que surgen por la presencia de vacantes catiónicas, sobre todo en posiciones A (por ejemplo, bronce $A_{1-x}BO_3$). Algunas veces en posiciones B (por ejemplo, estructura tipo K_2PtO_6 , A_2BO_6) o de vacantes aniónicas, que pueden estar distribuidas al azar u ordenarse, dando lugar a superestructuras (por ejemplo, la que da lugar a la estructura del tipo de la Brownmillerita $ABO_{3-\delta}$)
- Aquellas que resultan del intercrecimiento ordenado de la perovskita con otras estructuras. Todas estas estructuras tienen una menor dimensionalidad que la perovskita y dan lugar a distintas series de compuestos con fórmulas generales (*figura 3*):
 - *Series de Ruddlesden-Popper* $(AO)(ABO_3)_n$, $1 \leq n \leq \infty$
 - *Series de Dion-Jacobson* $A(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$, $1 \leq n$
 - *Series de Aurivillius* $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$, $1 \leq n$

donde, al igual que en la estructura perovskita, A es un catión grande y B un catión más pequeño.

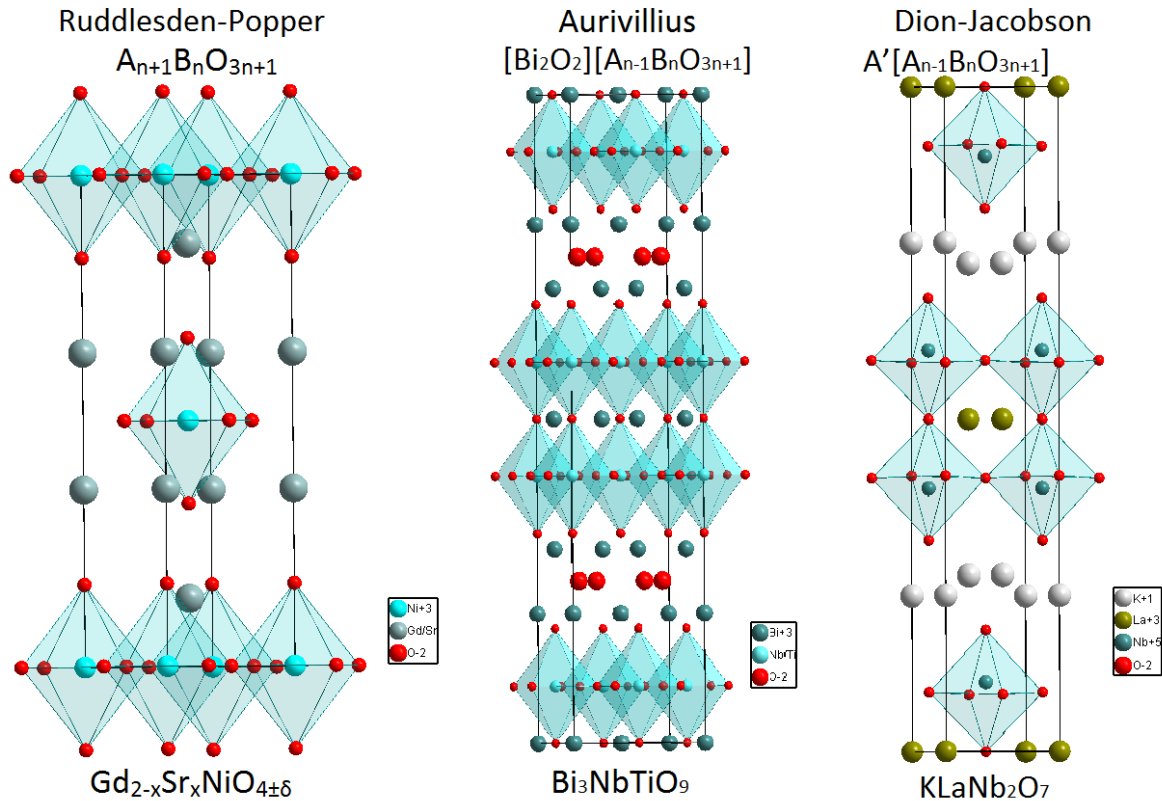


Figura 3. Estructuras de perovskitas laminares.

Estructura cristalina de perovskitas laminares

En este trabajo, nos centraremos en el estudio de compuestos de la serie Ruddlesden-Popper (*RP*) de fórmula general $(AO)(ABO_3)_n$ con $n = 1$.

Los miembros de la familia Ruddlesden-Popper se caracterizan estructuralmente (Bhalla, Guo and Roy, 2000) por presentar a lo largo del eje cristalográfico, que se suele denominar c , bloques de perovskita constituidos por n planos de octaedros (BO_6) que aparecen separados por capas con estructura tipo cloruro de sodio (A_2O_2), apareciendo así, para $n = 1$ la fase A_2BO_4 , para $n = 2$ la fase $A_3B_2O_7$, etc, (ver figura 4 a y b). Cuando $n = \infty$ nos encontramos con la estructura perovskita ABO_3 (ver figura 4 c).

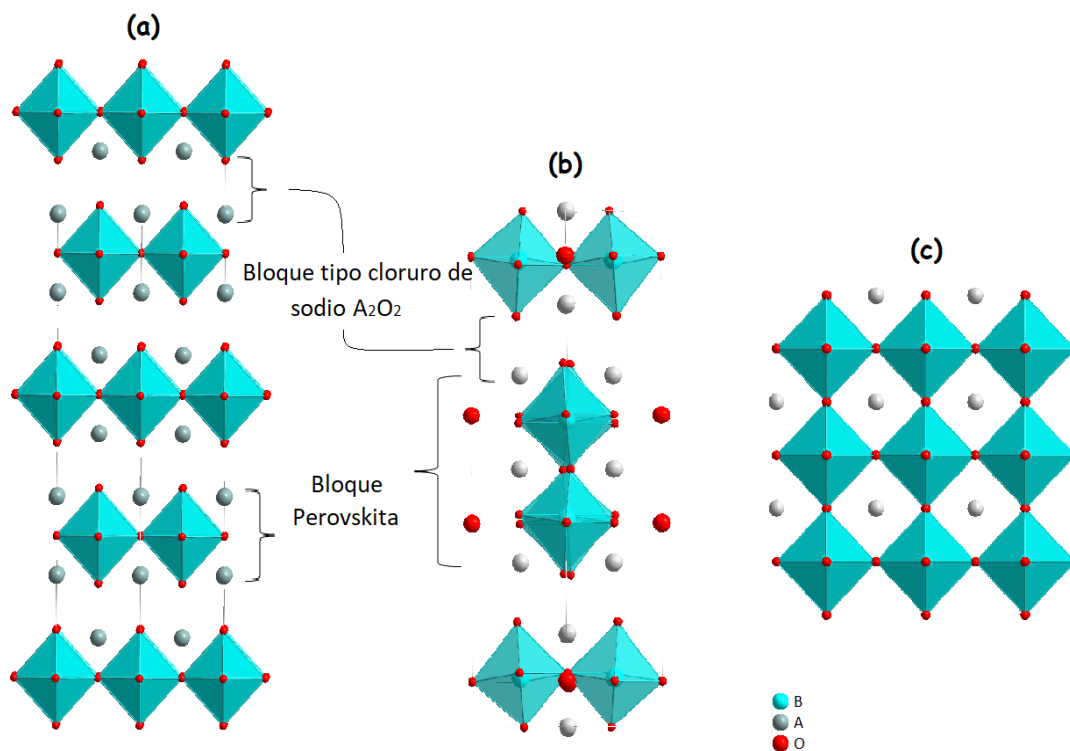


Figura 4. Vista a lo largo del eje cristalográfico c de diferentes familias de estructuras de perovskitas, (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ y (c) $n = \infty$.

La presencia de los planos tipo cloruro de sodio (A_2O_2) en estas estructuras, destruyen la conformación tridimensional de la estructura perovskita e imponen tres características físicas importantes a estos materiales (Goodenough and Manthiram, 1990):

- Sus propiedades físicas son anisotrópicas y diferentes en el plano ab o a lo largo del eje cristalográfico c . Esto no es de extrañar ya que, generalmente, los compuestos con anisotropía estructural presentan también una anisotropía electrónica.
- Los bloques están cargados eléctricamente de modo alterno. Así, por ejemplo, para un compuesto $A_2^{+3}B^{+2}O_4$, el plano de la perovskita (BO_2) soporta una carga formal de -2 mientras la capa tipo cloruro de sodio (A_2O_2) soporta una carga +2 (por unidad fórmula). La existencia de este campo eléctrico interno provoca la estabilización de los niveles de energía electrónica en las zonas cargadas positivamente y la desestabilización de estos en las zonas con carga negativa.
- Cuando el radio iónico de los cationes A y B no es el ideal, para ajustarse al tamaño de los intersticios de la estructura, se crean esfuerzos de tensión y compresión entre los diferentes bloques, los cuales pueden ser justificados con el factor de tolerancia de Goldschmidt.

Los miembros con $n = 1$, óxidos mixtos con estequiometría A_2BO_4 , son los compuestos de la familia de Ruddlesden-Popper y son lo más estudiados dentro de las perovskitas laminares. La estructura cristalográfica ideal de estos materiales se conoce como estructura tipo K_2NiF_4 . La celda unidad es tetragonal, perteneciente al grupo espacial $I4/mmm$ (139).

Como se puede observar en la figura 5, los cationes B se encuentran hexacoordinados y los cationes A nonacoordinados por los aniones oxígeno. En comparación con la estructura perovskita con $n = \infty$, observamos que la coordinación del catión A disminuye.

En este trabajo, se tratarán niquelatos de gadolinio con sustitución de estroncio en la posición A , $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.

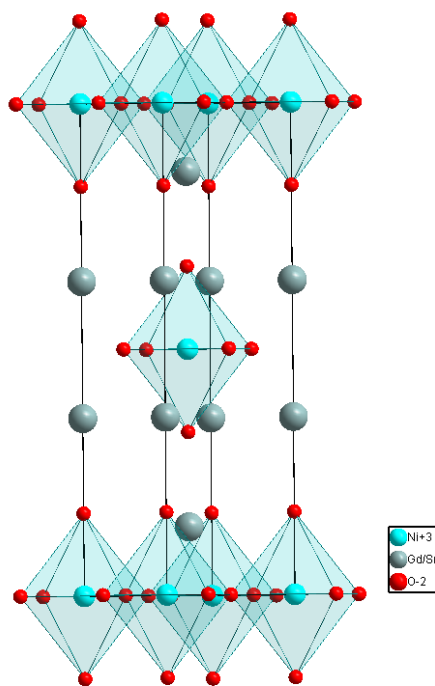


Figura 5. Perovskita laminar de la familia Ruddlesden-Popper, con Gd^{3+}/Sr^{2+} en posición A , Ni^{2+}/Ni^{3+} en posición B y O^{2-} como anión.

Estabilidad de perovskitas laminares

La estabilidad de la estructura perovskita y sus estructuras relacionadas proviene, fundamentalmente, de la energía electrostática de Madelung debida a los cationes B situados en los huecos octaédricos, y está determinada por la tendencia de este ion a una coordinación octaédrica y una carga iónica fuerte. El segundo requisito de estabilidad es que el catión A , que ocupa los huecos cuboctaédricos, tenga un tamaño grande, comparado con B .

Los límites inferiores para los radios (R) de los cationes que pueden ocupar las posiciones catiónicas A y B son $R_A > 0.9 \text{ \AA}$ y $R_B > 0.51 \text{ \AA}$. Si el radio del ion B es menor que dicho valor, este catión no alcanza la distancia óptima de separación con respecto al oxígeno, por lo que los octaedros no son estables y la estructura se estabilizaría mediante una coordinación menor.

La geometría de la perovskita con $n = \infty$, se deduce con el factor de Goldschmidt (ec. 1), del cual ya se ha hablado anteriormente.

En el caso de la estructura tipo K_2NiF_4 , ésta es mucho más rígida, y son necesarias mayores desviaciones de la idealidad para observar variaciones del ángulo Ni-O-Ni. Este comportamiento está causado por la presencia de bloques con estructura tipo cloruro de sodio que proporciona una rigidez a los bloques de octaedros, dificultando la rotación de éstos (Andújar Sánchez, 2002). A pesar de estas dificultades, se observan las siguientes características al ir disminuyendo t

- Cuando $0.88 < t < 1$, aparece la estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 , con grupo espacial $I4/mmm$ manteniéndose el ángulo de enlace Ni-O-Ni = 180° . En ella se ha producido una distorsión del entorno octaédrico [BO_6] hacia un entorno tetragonal, disminuyendo la distancia de enlace $B \cdot O_{\text{ecuatorial}}$ (enlaces en el plano ab) y aumentando la distancia de enlace $B \cdot O_{\text{axial}}$ (enlace en la dirección c).
- Para $0.865 < t < 0.88$, se produce una rotación cooperativa de los octaedros en la dirección $[110]$ dando lugar a una celda ortorrómbica, con ángulo de enlace Ni-O-Ni $\neq 180^\circ$.
- Cuando $0.83 < t < 0.865$, se crea una nueva estructura tetragonal conocida como estructura tetragonal T' que está formada por una estructura plano cuadrada de los iones (BO_2) separada por bloques con estructura tipo cloruro de sodio (A_2O_2).

Estos compuestos también presentan otra vía para la eliminación de tensiones: la introducción de oxígeno intersticial entre los planos AO de los bloques (A_2O_2) (Jianshi Zhou, Sanjai Sinha, 1989).

Propiedades de las perovskitas laminares

Las perovskitas laminares, como las de las familias Ruddlesden-Popper y de Dion-Jacobson han sido estudiadas para una variedad de aplicaciones. Su naturaleza laminar les permite intercalación y posible conductividad de protones en estado sólido.

Dentro de los óxidos tipo perovskita ABO_3 y perovskitas laminares R-P $(AO)(ABO_3)_n$, en donde el catión B es un metal de transición, aparece una amplia variedad de propiedades físicas y químicas. Respecto a las eléctricas, éstos pueden ir desde aislantes hasta conductores semejantes a los metales pasando por semiconductores, conductores superiónicos, y superconductores a alta temperatura. También sus respuestas magnética y catalítica han resultado atractivas en el campo de la investigación de nuevos materiales. Es importante resaltar que las propiedades que presentan dependen de factores estructurales como la distorsión de octaedros y de químicos como la variación en su estequiometría.

Así, aparecen entre otros (Andújar Sánchez, 2002):

- Materiales metálicos con paramagnetismo de Pauli, por ejemplo $LaNiO_3$.
- Materiales metálicos y ferromagnéticos, por ejemplo $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ y $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$.
- Materiales aislantes y antiferromagnéticos, por ejemplo $LaMnO_3$ y La_2CuO_4 .
- Materiales aislantes y ferromagnéticos, por ejemplo $BiMnO_3$.
- Comportamiento de vidrios de espín, por ejemplo Sr_2FeRuO_6 .
- Comportamiento superparamagnético, por ejemplo $La_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$.
- Materiales con orden de carga, por ejemplo $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ y $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$.
- Materiales superconductores, por ejemplo $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

El La_2CuO_4 , uno de los primeros superconductores de alta temperatura La_2CuO_4 , tienen la estructura Ruddlesden-Popper (Navrotsky, A.; Weidner, D. J., 1989). Es interesante notar que algunos compuestos con estructura RP con propiedades magnéticas reflejan comportamiento electrónico itinerante, como aquellas fases RP que contienen un catión del bloque d en posición B , como resultado de la deslocalización de electrones $3d$ en los orbitales e_g , por ejemplo La_2CoO_4 (Babkevich, 2012), mientras que las que presentan

propiedades de transporte eléctrico no lo hacen; aunque han sido observados tanto transporte aislante como metálico, siendo predominante el primero. La resistividad eléctrica más baja observada en una fase $n = 1$ de cualquier familia RP es del orden de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$. La resistividad generalmente disminuye aún más en los miembros superiores de la familia debido al creciente carácter tridimensional, respecto a un carácter más bidimensional, debido a la laminaridad. Sr_2FeO_4 tiene una resistividad de varios órdenes de magnitud mayor que el miembro con $n = 2$ correspondiente (Adler, 1994). En la familia $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3+1}$, la resistividad a temperatura ambiente disminuye de $\approx 250 \Omega \text{ cm}$ para el miembro $n = 2$ a $\approx 1.8 \Omega \text{ cm}$ para el miembro $n = \infty$ (Sharma and Singh, 1998). Algunos grupos de investigación han estudiado perovskitas con estructura Dion-Jacobson que contienen manganeso y se ha probado su capacidad de mostrar magnetoresistencia colosal (Moritomo, Y.; Asamitsu, A.; Kuwahara, H.; Tokura, 1996).

La estructura Aurivillius, que está estructuralmente relacionada con la estructura RP, ha sido incorporada a materiales multiferróicos (Porob, D.; Yang, C.; Maggard, 2004).

NIQUELATOS DE GADOLINIO. R-P CON N = 1

Como ya se mencionó, la estructura de un compuesto de fórmula Ln_2NiO_4 donde $\text{Ln} =$ lantánido, es del tipo K_2NiF_4 y consiste en una capa de perovskitas LnNiO_3 , separada por una capa tipo sal de roca, LnO , con una red de sitios intersticiales no ocupados. En los últimos 30 años, se ha estudiado y establecido que tanto el sistema $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, como el $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} =$ lantánido), tras la oxidación del material, exhibe un considerable intervalo de oxígeno no estequiométrico, el exceso de oxígeno puede acomodarse en los sitios intersticiales y compensar la formación de agujeros de Ni en forma de Ni^{3+} (Apurva, 1994).

El exceso de oxígeno y la carga que compensan los iones Ni^{3+} (huecos) estabilizan la estructura K_2NiF_4 reduciendo la separación de carga intrínseca entre las capas electropositivas Ln_2O_2 y NiO_6 y la tensión estructural debido al desajuste entre estas mismas capas. El factor de tolerancia t para la estabilidad de las perovskitas (ec. 1) aumenta con un creciente contenido de Ni^{3+} (Greenblatt, 1997).

El $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ forma fases estables con $\text{Ln} = \text{La}$, Nd y Pr , y recientemente se ha estabilizado con samario (Chaudhari, Khandale and Bhoga, 2014), los iones más pequeños de tierras raras no forman esta estructura debido al factor de tolerancia antes mencionado; sin embargo, la sustitución de Sr^{2+} por los iones de tierras raras estabiliza la estructura por los efectos ya comentados anteriormente, oxidación de níquel y no estequiometría de oxígeno.

Se ha mostrado en diferentes trabajos (Buttrey, J. D., 1991) que la estructura y las propiedades de $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ son fuertemente afectadas por la cantidad de oxígeno, δ , en la estructura, que va ligado a la producción de Ni^{3+} .

Las soluciones sólidas de $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ han sido sintetizadas con ($0 \leq x \leq 1.60$) para $\text{Ln} = \text{La}$, ($0 \leq x \leq 1$) para Nd (Takeda, Y., Kanno, R., Sakano, M., Yamamoto, O., Takano, M., Bando, Y., Akinaga, H., Takita, K., Goodeough, 1990), ($0 \leq x \leq 1$) para $\text{Ln}=\text{Sm}$ (Chaudhari, Khandale and Bhoga, 2014), ($0 \leq x \leq 1$) para $\text{Ln} = \text{Pr}$ y $x = 1$ para $\text{Ln} = \text{Gd}$ (Attfield, 1996).

Se han establecido diferentes fases, desde ortorrómbica a tetragonal para estos óxidos tipo perovskita y la presencia de efecto Jahn-Teller debido a la existencia de Ni^{3+} (Greenblatt, 1997).

Generalmente esta familia de compuestos exhibe propiedades de semiconductor a temperatura ambiente, siguiendo la tendencia que para $x > 0.5$, el comportamiento se vuelve cada vez más metálico debido al aumento del contenido de estroncio.

Magnéticamente, el sistema se muestra dependiente al contenido de estroncio y, claro está, de los momentos magnéticos de los átomos magnéticos presentes (Greenblatt, 1997).

CUPRATOS Y NIQUELATOS SUPERCONDUCTORES

Algunos materiales son sólo superconductores a temperatura cercana al cero absoluto, tales superconductores no son adecuados para aplicaciones tecnológicas. Por décadas se han buscado materiales que permanezcan con propiedades superconductoras incluso a temperaturas más altas. En la década de los 80's "superconductores de alta energía" fueron descubiertos. Los óxidos de cobre han sido ampliamente estudiados debido a su descubrimiento como superconductores a una mayor temperatura de la que cualquier material conocido tendría capacidad hasta 1986 (Müller and Bednorz, 1987). Este tipo de superconductores han tendido a ser no magnéticos. El caso más simple entre los cupratos con estas propiedades, presenta una fórmula $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$, el cual está caracterizado por capas de cobre y oxígeno, que forman una red cuadrada. Estas capas atómicas controlan el comportamiento del material, el paso de la corriente eléctrica y la aparición de la superconductividad que está ligada a la cantidad de electrones que se mueven en la capa de cobre-oxígeno. El ión Cu^{2+} presenta una configuración $3d^9$ y estos electrones interactúan fuertemente con los iones-ligantes de oxígeno. Debido a estas características, se esperaría un comportamiento metálico, pero a causa de la fuerte

correlación entre los electrones, los cupratos superconductores son aislantes de Mott. En los cuales, el paso de la corriente eléctrica se inhibe para evitar que haya dos electrones en el mismo átomo, ya que debido a la fuerte repulsión esto costaría mucha energía. Los electrones localizados se ordenan de forma antiferromagnética (Monthoux, Balatsky and Pines, 1991).

El interés de lograr conseguir un superconductor con mayor temperatura de transición, ha hecho que se comience a estudiar al níquel, el cual se encuentra a un lado del cobre en la tabla periódica. El criterio para un níquelato prometedor será una analogía explícita a los cupratos de alta T_c , planos de iones $S = \frac{1}{2}$ que son ligeramente dopados con iones $S = 0$ de bajo espín (Anisimov, Bukhalov and Rice, 1999).

Recientemente, el grupo de investigación de Hwang (Hwang *et al.*, 2019) de Stanford logró demostrar la superconductividad de alta temperatura en los níquelatos, este grupo desarrolló el primer material de óxido de níquel que muestra signos claros de superconductividad, es el primero de una potencial nueva familia de no convencionales superconductores que son muy similares en propiedades a los cupratos superconductores. Esta familia de nuevos superconductores, corresponde a $LnNiO_2$, donde Ln es un elemento de las tierras raras.

La ruta de síntesis para conseguir la formación esta familia de nuevos compuestos, involucra 3 pasos. El punto de partida, es la formación de una estructura con diferente fase, de perovskita $LnNiO_3$, en esta fase los iones de níquel se encuentran en un estado de oxidación de $3+$, lo cual es desfavorable debido a que en níquel se estabiliza más fácilmente en Ni^{2+} , por lo que el siguiente paso es introducir parcialmente un ión en la posición A con carga $2+$, como el estroncio $Ln_{1-x}Sr_xNiO_3$, llevando al níquel a una valencia más estable $3+x$. El paso final es eliminar un tercio de los iones de oxígeno usando hidrógeno como agente reductor (Norman, 2020). Este proceso es agresivo, pero convierte la fase perovskita en una fase de capa infinita $Ln_{1-x}Sr_xNiO_2$, donde los planos de NiO_2 son separados por planos de iones Ln/Sr , en donde la valencia del níquel se convierte en $1+x$, dando origen a una configuración electrónica $3d^{\beta}$, similar a la del cobre en los cupratos superconductores. Para obtener superconductividad se descubrió que el ión neodimio era el más adecuado debido a su tamaño. En este compuesto, el níquel tiene una coordinación cuadrado plana con el oxígeno y debido a la ausencia de oxígeno axial, el campo cristalino en $NdNiO_2$ es totalmente diferente del campo en un ambiente octaédrico. La energía del orbital $d_{z^2-r^2}$ es mucho menor que la del orbital $d_{x^2-y^2}$, incluso menor que la energía de los orbitales t_{2g} de un ambiente octaédrico. En esta situación, sólo la banda $d_{x^2-y^2}$ cruza con el nivel de Fermi. Este hecho parece similar a lo que sucede con los cupratos, sin embargo, estudios de DFT aún muestran complicaciones que deben seguir siendo estudiadas (Nomura, Y., Hirayama, M., 2019). Por una parte los electrones en la capa de Nd forman superficies de Fermi (Fermi pockets) adicionales. Y por otra parte, la brecha de transferencia de carga entre los estados $3d$ del níquel y los estados $2p$ del oxígeno es mayor que en los cupratos.

A partir del estudio reportado por equipo de Harold Y. Hwang (Hwang *et al.*, 2019) y de Glenda Chui (Chui, 2019), se han realizado diferentes estudios para seguir desarrollando e investigando estos niquelatos superconductores (Nomura, Y., Hirayama, M., 2019; Sawatzky, 2019; Hepting *et al.*, 2020; Norman, 2020), que sin duda parecen muy prometedores para el crecimiento de la tecnología.

Sin embargo, los niquelatos superconductores son más difíciles de producir de lo que inicialmente se había considerado, pues reportes apuntan a que cuando el hidrógeno es incorporado en la estructura del niquelato, este ya no tiene propiedades superconductoras (Si, L., Xiao, W., 2020) y recordemos que el paso de reducción es crucial para la síntesis de estos compuestos.

DEFECTOS CRISTALINOS

Los defectos tienen un papel muy importante en el comportamiento fisicoquímico de los sólidos. Recientemente, la tecnología ha explotado esta área del estado sólido debido a las diferentes propiedades que pueden ser conocidas al caracterizar un sólido “defectuoso”.

Los únicos defectos que afectan el bulto de la estructura cristalina son aquellos que afectan la composición química. (Bhalla, Guo and Roy, 2000). Una categoría especial de "defecto" que Goldschmidt reconoció fue el "modelo de carga". Goldschmidt argumentó que si disminuía la carga formal de O^{2-} a F^- , se podía sustituir K^+ por Ba^{2+} y Mg^{2+} por Ti^{4+} y retener la estructura de perovskita en fases químicamente diferentes como $KMgF_3$ y $BaTiO_3$, sin embargo, estas sustituciones afectan el bulto de la estructura, favoreciendo la formación de defectos cristalinos (Goldschmidt, 1927).

Esta imperfección cristalina conduce a una reducción en la energía libre (figura 6). Para explicar de forma sencilla la termodinámica de los defectos, consideraremos la introducción de un único defecto (un sitio de catión vacante), para esto, es necesaria una cierta cantidad de energía, ΔH , lo que provoca un incremento en la entropía, ΔS , por el gran número de posiciones que puede ocupar este defecto. Si el cristal contiene un mol de cationes, entonces hay 6×10^{23} posiciones posibles para la vacancia. La entropía que se gana es llamada *entropía configuracional* (ecuación 2) y está dada por la ecuación de Boltzman:

$$S = k \ln(W) \quad (2)$$

donde la probabilidad W es proporcional a 10^{23} . Otros cambios en la entropía, que son menores, se presentan debido a la alteración de la estructura en la vecindad del defecto. Como resultado de este aumento de entropía, la entalpía requerida para formar el defecto inicialmente está más que compensada por la ganancia en entropía. Por lo tanto, la energía libre dada por la ecuación 3 decrece.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

En el extremo opuesto, donde 10% de los sitios catiónicos son vacantes, el cambio en la entropía al introducir aún más defectos es pequeño porque el cristal ya está muy desordenado en términos de ocupación y sitios catiónicos vacantes. La energía requerida para crear más defectos puede ser mayor que cualquier ganancia asociada a la entropía y, por lo tanto, una concentración tan alta de defectos puede no ser estable.

Entre estos dos extremos se encuentran la mayoría de los materiales reales. Existe un mínimo de energía libre que representa el número de defectos presentes en condiciones de equilibrio termodinámico (West, 1985).

Los defectos pueden organizarse por una jerarquía dimensional.

- Cero-dimensionales – Defectos puntuales
- Unidimensionales (lineal) – Dislocaciones
- Bidimensionales (planar) – Superficies externas e internas.
- Tridimensionales (volumen) – agrupaciones de defectos puntuales, huecos, precipitados.

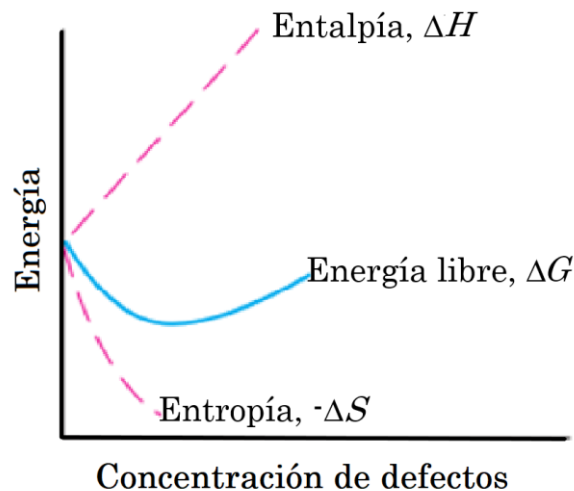


Figura 6. Cambios en la energía al introducir un cualquier tipo de defecto en un cristal perfecto.

Defectos puntuales

Los diversos defectos puntuales presentes en un cristal, por ejemplo, vacancias, intersticiales, ¿sustitucionales? y otros arreglos pueden inducirse de varias maneras. Se pueden introducir durante el crecimiento de los cristales, formarse después de que el cristal se forma, si el cristal se somete a irradiación por partículas de alta energía u otras formas de radiación, cuando un cristal puro se calienta a una temperatura moderada durante un largo período, la cantidad de defectos cambiará gradualmente. Sin embargo, no importa cuánto tiempo se caliente la muestra, siempre permanecerá una población de defectos puntuales, incluso en el cristal más puro. Estos defectos son llamados, *defectos puntuales intrínsecos* (Tilley, 2008).

Una forma “clásica” de explicar estos defectos, antes de su evidencia directa experimental, fueron los trabajos de Schottky, Frenkel, Wagner, entre otros (West, 1985).

En el caso en que los defectos en la red son creados como resultado de la disolución de un nuevo soluto (dopantes) en el solvente sólido que se ha agregado deliberadamente, para cambiar las propiedades del material, se crean defectos puntuales de sustitución ya que los átomos dopantes ocupan sitios normalmente llenos de átomos distintos (presentes anteriormente). En los compuestos, las impurezas pueden afectar una o todas las subredes. Estas impurezas son llamadas *defectos puntuales extrínsecos*.

En la estructura de NaCl, la sustitución de un ión de Ca^{2+} por un ion Na^+ puede ser balanceada, por ejemplo, por la introducción de una vacancia del ion sodio (V_{Na^+}). Este mecanismo es llamado compensación iónica, compensación estructural o auto-compensación.

El sistema siempre buscará mantener su electroneutralidad, provocando de esta manera *defectos extrínsecos*, que son no estequiométricos, cuando se dopa con un átomo de diferente valencia, aliovalente. Debido a que en este trabajo se lleva a cabo dopaje en la posición *A* con un ion aliovalente, el estudio se centrará en este tipo de defectos.

Notación de defectos puntuales

Una manera de entender los defectos puntuales es utilizando un conjunto de símbolos simples y autoconsistentes. El sistema más utilizado es la **notación de Kröger-Vink** (tabla 1).

Usando este formalismo, es posible incorporar la formación de defectos en las ecuaciones químicas y, por lo tanto, utilizar métodos de termodinámica química para tratar los defectos.

Cada defecto es representado por una notación de tres símbolos

- El símbolo para el átomo involucrado o V si el sitio es una vacancia.
- Un superíndice indicando la carga efectiva
 - • para carga +1
 - x para carga neta cero
 - ' para carga -1
- Un subíndice para indicar la naturaleza del sitio en un cristal ideal.

Para entender mejor, tomar en cuenta que:

- Los sitios en un cristal son los puntos donde los átomos, los intersticios, o las vacancias pueden estar.
- El símbolo principal indica el átomo que actualmente ocupa el sitio en la red cristalina.
- El subíndice revela el sitio en la red cristalina que ocupa el defecto, muestra el elemento que generalmente ocupa ese sitio o en el caso de un defecto intersticial se denota con la letra i .
- El superíndice muestra la carga del defecto relativa a la red cristalina perfecta.
- Un sitio intersticial no ocupado por un átomo intersticial, entonces por definición es ocupado por una vacancia y simbolizado por V_i .

Tabla 1. Notación para defectos Kröger -Vink en cristales. (Tilley, 2008)

| Tipo de defecto | Notación | Tipo de defecto | Notación |
|---|----------|---|----------|
| Vacancia de metal en sitio de metal (M) | V_M | Vacancia de no metal en sitio de no metal (Y) | V_Y |
| Impureza de metal (A) en sitio de metal. | A_M | Impureza de no metal (Z) en sitio de no metal | Z_Y |
| Metal intersticial | M_i | No metal intersticial | Y_i |
| Vacancia neutra de metal | V_M^x | Vacancia neutra de no metal | V_Y^x |
| Vacancia de metal con carga efectiva negativa | V_M' | Vacancia de no metal con carga efectiva positiva | V_Y^* |

| | | | |
|--|------------------|---|---------------------|
| Metal intersticial con carga efectiva positiva | M_i^\bullet | No metal intersticial (X) con carga efectiva positiva | X_i' |
| Metal intersticial con n carga efectiva positiva | $M_i^{n\bullet}$ | No metal intersticial (Y) con n carga efectiva positiva | $Y_i^{n'}$ |
| Electrón libre | e' | Hueco libre | h^\bullet |
| Defectos asociados (par de vacancias) | $V_M V_Y$ | Defectos asociados con carga efectiva positiva | $(V_M V_Y)^\bullet$ |

- **Electrones y huecos electrónicos**

En un cristal con defectos, alguna fracción de electrones puede estar libre y moverse a través de la matriz, estos son denotados por el símbolo e' . Las contrapartes de los electrones en los sólidos semiconductores son huecos, representados por el símbolo h^\bullet .

La concentración de electrones o huecos que son libres de transportar corriente a través de un cristal, en física de semiconductores, recibe el símbolo de n o p , respectivamente.

- **Vacancias e intersticiales**

Son no estequiométricos, involucran un cambio en la composición química. Se logran a través de un dopaje con impurezas aliovalentes (iones de similar radio iónico pero diferente estado de oxidación), de naturaleza extrínseca (Tilley, 2008).

TRANSPORTE ELÉCTRICO

Estructura Perovskita ABO_3

Es preciso pensar en bandas de energía en lugar de orbitales cuando se habla de estructuras en estado sólido y no de moléculas, sin embargo, en este apartado se empleará el concepto de orbitales para lograr un mejor entendimiento. Lo anterior también tiene que ver con los recursos teóricos disponible en los tiempos en los que las perovskitas comenzaron a atraer la atención de quienes atendían, desde el punto de vista teórico, problemas de estado sólido.

Los orbitales de valencia $2p$ del oxígeno y, s y p del catión B forman una banda de valencia ($\sigma+\pi$) que está separada por un "gap" de energía relativamente grande, de una banda σ^* antienlazante de alta energía, como se observa en la figura 7, la cual se refiere a la parte BO_3 de la perovskita ABO_3 , y en la que cada orbital aniónico representa en realidad tres idénticos a él (figura 8).

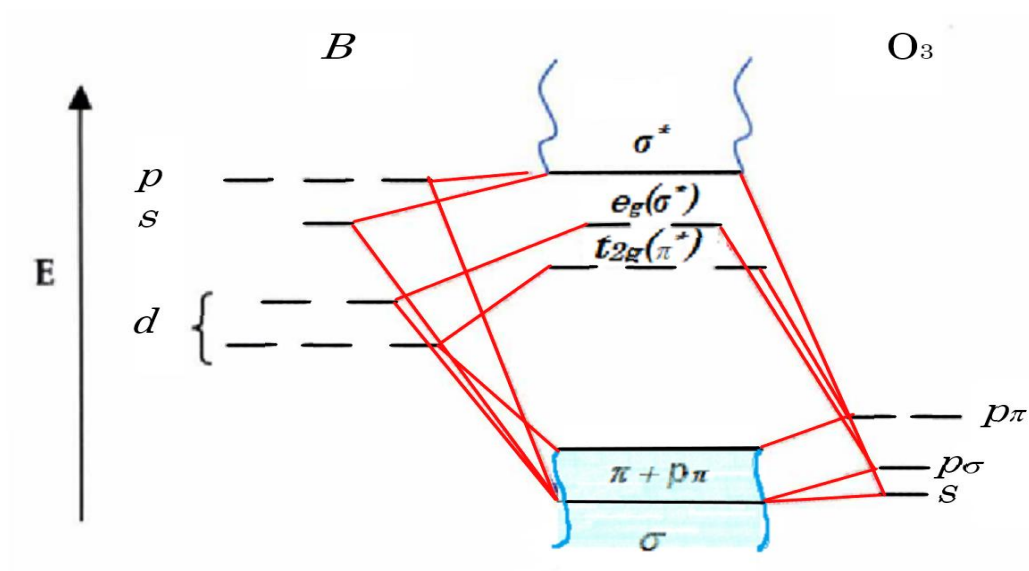


Figura 7. Diagrama de orbitales moleculares del esqueleto BO_3 de la perovskita ideal.

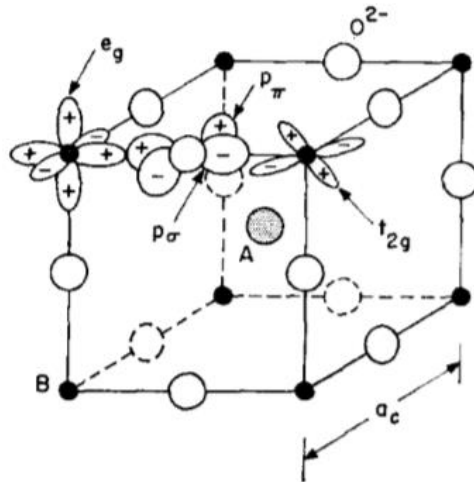


Figura 8. Estructura de perovskita cúbica ideal, con el catión de la posición B en los vértices. (Goodenough, 2001)

Por su parte, los orbitales d del metal B , que se desdoblan en dos grupos de orbitales (t_{2g} y e_g) por efecto del campo octaédrico que crean los oxígenos que lo rodean, interactúan covalentemente con estos, dando lugar a los niveles $t_{2g}(\pi^*)$, que resultan de la interacción entre orbitales de simetría π , y a los niveles $e_g(\sigma^*)$, resultantes de la interacción entre orbitales de simetría σ , todos ellos de naturaleza antienlazante y situados en la zona intermedia de energía.

Por este motivo, entre los orbitales p_σ del oxígeno y los orbitales e_g del catión se establecen solapamientos energéticos de tipo σ , mientras que entre los orbitales p_π y t_{2g} los solapamientos son de tipo π más débiles. De este modo se forman bandas de tipo enlazante (σ y π) y antienlazante (σ^* y π^*). Es característico de estos óxidos que su nivel de Fermi se encuentre precisamente entre una banda π^* y una σ^* , formadas mayoritariamente por orbitales t_{2g} y e_g , respectivamente. Según el grado de ocupación de estas bandas el óxido tendrá un comportamiento metálico, semiconductor o aislante.

La inclusión de los cationes A , que compiten con los B por los orbitales de simetría π del oxígeno, simplemente supone una desestabilización de la banda enlazante π , la estabilización de los niveles $t_{2g}(\pi^*)$, y la aparición de más niveles de energía en las bandas σ^* vacías (Goodenough, 2001).

Al colocar adecuadamente los correspondientes electrones del sistema en estos niveles de energía, resulta que mientras la banda $\sigma + \pi$ está completamente llena y la banda σ^* completamente vacía, los niveles $t_{2g}(\pi^*)$ y $e_g(\sigma^*)$ quedan parcialmente ocupados por un número n de electrones igual a la configuración d^n de B que se deduciría de su estado de oxidación formal en el compuesto. Según este modelo, los iones con estructura electrónica d^1 a d^5 y d^7 a d^9 tendrán carácter metálico por poseer una banda π^* o σ^*

parcialmente ocupada, mientras que los iones con estructura d^0 , d^6 y d^{10} deben ser semiconductores o aislantes (Palma *et al.*, 1991).

Estos niveles parcialmente ocupados, van a ser por tanto responsables de las propiedades eléctricas y magnéticas de los compuestos. Aunque en la figura 7 se muestran dichos niveles como *discretos*, representando así el límite de electrones " d " localizados, la existencia de interacciones entre electrones " d " vecinos, vía el oxígeno intermedio, puede hacer que éstos se transformen con relativa facilidad en bandas y que se produzca la deslocalización de los electrones d con la consiguiente variación en las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

Las perovskitas de AMO_3 que contienen un átomo de metal de transición del bloque $3d$, (en la posición M) son suficientemente iónicas para que la energía de Madelung estabilice las bandas de enlace llenas que son principalmente de carácter $O-p$ y que están separadas por bandas de antienlace de los orbitales s y p del catión, por una gran brecha energética ($\sim 6 eV$). Los cationes lantánidos en el sitio A , introducen principalmente estados $5d$ vacíos, que se superponen a las bandas de antienlace σ^* .

Las configuraciones $4f^n$ en los átomos de Ln (lantánidos) están localizadas, y las energías electrón-electrón intra-atómicos de Coulomb son grandes, $U^f > 5 eV$. En consecuencia, los átomos de Ln pueden tener un solo estado de oxidación a menos que una configuración de $4f^n$ caiga en la brecha de energía entre las bandas p del oxígeno llenas y las bandas de antienlace vacías (Goodenough, 2001).

Influencia de la dimensionalidad de la perovskita en la estructura electrónica

Para comprender cómo se ven afectadas las propiedades físicas de un material por su dimensionalidad estructural intrínseca, hay que tener presentes los efectos de ésta sobre la estructura electrónica de los materiales. Parámetros como la energía de Hubbard U y el ancho de banda W dan cuenta de ello.

La energía de Hubbard U depende principalmente de la naturaleza del catión metálico y de su estado de oxidación. Por lo tanto, su valor es básicamente independiente de la dimensionalidad. Por otra parte, el ancho de banda W , como hemos indicado anteriormente, se cuantifica como $W \approx 2zb$, decreciendo el valor de z al disminuir la dimensionalidad. Así tenemos que $z = 6$ para los compuestos perovskita, $z = 5$ en los compuestos $n = 2$ y $z = 4$ en los compuestos $n = 1$ (Cox, 1993).

Así, al disminuir la dimensionalidad de la estructura cristalina, de 3D ($n = \infty$) a 2D ($n = 1$), estructura tipo $KNiF_4$, el valor del ancho de banda decrece y aumenta la

localización de los electrones d , esto se traduce en el aumento de la resistencia eléctrica; por ejemplo, para la familia de compuestos $(\text{La/Sr})_{n-1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ y ∞) para un mismo grado de dopaje, el compuesto con $n = 1$ presenta un comportamiento semiconductor, el compuesto con $n = 2$ presenta una transición metal-aislante y el compuesto perovskita ideal, un comportamiento metálico (Andújar Sánchez, 2002).

Goodenough (Goodenough, 2001), reporta que la acidez de los cationes A y B también tiene influencia sobre la estructura y las propiedades, pues mientras más básico es el catión de la posición A, mayor es la covalencia del enlace $\pi(B-O)$, el cual compite con el enlace $\sigma(A-O)$. El carácter metálico del compuesto $\text{LaSrNiO}_{4+\delta}$ es debido a una fuerte covalencia del enlace Ni-O.

Otro factor que influye en el comportamiento de estas fases, es el efecto Jahn-Teller, debido a la diferencia en la población electrónica en los orbitales e_g (Sharma and Singh, 1998).

MAGNETISMO EN PEROVSKITAS

El hecho de que las perovskitas presenten propiedades magnéticas particulares está estrechamente relacionado con su carácter bidimensional y al carácter localizado de los electrones d . En casi todos los casos en donde existe el magnetismo, los electrones están localizados y poseen espines localizados (Goodenough, 2001).

Cuando los cationes poseen espines localizados, puede ocurrir un orden magnético de largo alcance. El mecanismo principal de las interacciones espín-espín es el de súper intercambio, el cual implica el acoplamiento antiferromagnético entre los cationes de la vecindad más cercana por intercambio de electrones con el ion de oxígeno que media en el enlace $MO-M$.

Al igual que en las propiedades eléctricas de estos compuestos, las propiedades magnéticas son sensibles a la estequiometría del oxígeno.

Consideraciones generales

Cuando situamos una sustancia en presencia de un campo magnético \mathbf{H} , ésta desarrolla una cierta cantidad de imanación (momento magnético por unidad de volumen) \mathbf{M} , teniendo que $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, donde $\chi \left[\frac{emu}{mol Oe} \right]$ es la susceptibilidad magnética, que es la respuesta de un mol de material en un campo magnético aplicado. Puede también ser definida como la razón entre la magnetización inducida en el material, o polarización magnética, y la intensidad del campo magnético H al cual está sujeto dicho material.

$$\chi = \frac{M}{H} \left[\frac{emu}{mol Oe} \right] \quad (4)$$

La inducción magnética \mathbf{B} se define como (ec. 5):

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = \mu_m \mathbf{H} \quad (5)$$

donde μ_m es la permeabilidad e indica que tan permeable es el material a un campo magnético, $\mu = 1 + 4\pi\chi$, o $\mu_m = \mathbf{B}/\mathbf{H}$ (gauss/Oe). \mathbf{B} es el campo magnético dentro de la sustancia y \mathbf{H} es el campo magnético aplicado.

En el SI la susceptibilidad es adimensional y la permeabilidad se da en unidades de henry/m. La relación entre permeabilidad y susceptibilidad en el SI está dado por:

$$\frac{\mu_m}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (6)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre.

Las sustancias con susceptibilidad magnética negativa se conocen como *diamagnéticas*, mientras que las que tienen susceptibilidad positiva son conocidas como *paramagnéticas*. Sin embargo, es importante considerar que todas las sustancias tienen una componente diamagnética.

El *diamagnetismo* proviene de las circulaciones de electrones en los orbitales que son inducidas por el campo magnético externo, por lo que todos los átomos y moléculas tienen una contribución que debe ser atribuida a esta respuesta. Estas circulaciones no se conciben dentro de cada uno de los átomos, sino que abarcan toda la molécula. A pesar de esto, la **susceptibilidad diamagnética de Pascal** puede ser aproximada sumando la contribución de cada uno de los átomos y de los enlaces, utilizando las constantes de Pascal (Bain & Berry, 2008).

Además, existe otra contribución diamagnética descrita por el físico **Landau** en 1930, quién mostró que es posible explicar el fenómeno del **diamagnetismo** que lleva su nombre mediante la cuantización de las órbitas de partículas cargadas en un campo magnético.

El *diamagnetismo* presenta el efecto de repulsión de las sustancias ante un campo magnético, por lo que su valor es negativo, contrario al del *paramagnetismo*.

El *paramagnetismo*, por su parte, tiene su origen más general en dos contribuciones. La primera de éstas es la de Pauli y se puede explicar con base en el desequilibrio que se produce en los electrones de conducción cuando el material se expone a un campo magnético. Su valor no depende de la temperatura y las poblaciones de electrones, que en ausencia del campo magnético tendrían una población con orientaciones balanceadas del tipo “up” y “down” en el valor de su espín, ahora en la presencia de un campo magnético se provocaría una estabilización energética, favoreciendo a la población (e incrementándola) que tenga una orientación con el campo aplicado. Lo anterior produciría lo que se llama paramagnetismo de electrones libres o **paramagnetismo de Pauli**.

Por otro lado, existe otra contribución al *paramagnetismo* que tiene su origen en el valor de los momentos angulares de las partículas cargadas, los cuales tienen asociado un momento magnético. En un electrón, tanto el momento de espín como el momento angular orbital, aportan al *paramagnetismo*, aunque generalmente la aportación del espín es más significativa.

El momento magnético del electrón se alinea con el campo externo, por lo que el paramagnetismo es positivo.

La relación que existe entre estas componentes de la susceptibilidad independiente de la temperatura (Peng, J. L., Shelton and Hahn, 1989) es la siguiente:

$$\chi_o = \chi^{Pascal} + \chi^{Pauli} + \chi^{Landau} \quad (7)$$

$$\chi^{Landau} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \chi^{Pauli} \quad (8)$$

En la práctica, la masa efectiva (m^*) se aproxima a la masa (m) de los electrones libres, por lo tanto:

$$\chi^{Landau} = -\frac{1}{3} \chi^{Pauli} \quad (9)$$

Además:

$$\chi^{Pauli} = \frac{3}{2} (\chi_o - \chi^{Pascal}) \quad (10)$$

Teoría de paramagnetismo de Langevin

Esta teoría explica la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura en materiales paramagnéticos, al suponer que los momentos magnéticos que no interactúan en sitios atómicos están orientados aleatoriamente como resultado de su energía térmica. Cuando se aplica un campo magnético externo, la orientación de los momentos atómicos cambia ligeramente hacia la dirección del campo.

Las formaciones ordenadas de momentos magnéticos atómicos en sólidos dan lugar a otros tipos de comportamientos magnéticos que se abordarán más adelante (Gorrín Lozano, 2003).

La energía del momento magnético (μ) en un campo aplicado \mathbf{H} es $E = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos\theta$ ó $E = -\mu_0 \mu \cdot \mathbf{H}$ en el SI.

Si utilizamos la estadística de Boltzmann para conocer la probabilidad de que un momento magnético esté en un ángulo θ respecto al campo aplicado:

$$e^{-E/k_B T} = e^{-\mu H \cos\theta / k_B T} \quad (11)$$

Si calculamos el número de momentos que se encuentran entre los ángulos θ y $\theta + d\theta$ con respecto al campo, \mathbf{H} , se observa que es proporcional al área de superficie fraccional de una esfera circundante (figura 9) $dA = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$. Entonces, la probabilidad general, $p(\theta)$, de un momento atómico haciendo un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$ es

$$p(\theta) = \frac{e^{-\mu H \cos\theta / k_B T} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\mu H \cos\theta / k_B T} \sin\theta d\theta} \quad (12)$$

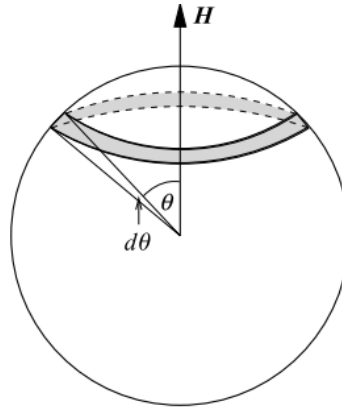


Figura 9. Fracción de momentos paramagnéticos entre ángulos θ y $\theta + d\theta$ alrededor de un eje es equivalente al área fraccional que el ángulo $d\theta$ barre en la superficie de la esfera (Spaldin, 2003).

Donde el denominador es el número total de momentos magnéticos atómicos y el factor $2\pi r^2$ se cancela.

Cada momento aporta una cantidad $\mu \cos\theta$ a la magnetización paralela al campo magnético, por lo que la magnetización de todo el sistema es

$$\mathbf{M} = N\mu \langle \cos\theta \rangle \quad (13)$$

$$= N\mu \int_0^\pi \cos\theta p(\theta) d\theta \quad (14)$$

$$= N\mu \frac{\int_0^\pi e^{-\mu H \cos\theta / k_B T} \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\mu H \cos\theta / k_B T} \sin\theta d\theta} \quad (15)$$

En la dirección del campo aplicado.

Resolviendo las integrales, se tiene que:

$$\mathbf{M} = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu\mathbf{H}}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu\mathbf{H}}\right) \right] \quad (16)$$

$$\mathbf{M} = N\mu L(\alpha) \quad (17)$$

donde $\alpha = \frac{\mu\mathbf{H}}{k_B T}$, y $L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ se denomina *función de Langevin* (figura 10).

Si α se hiciera lo suficientemente grande, por ejemplo, aplicando un campo muy grande o bajando la temperatura hacia 0 K, entonces \mathbf{M} se acercaría a $N\mu$ y la completa alineación de los espines magnéticos podría lograrse.

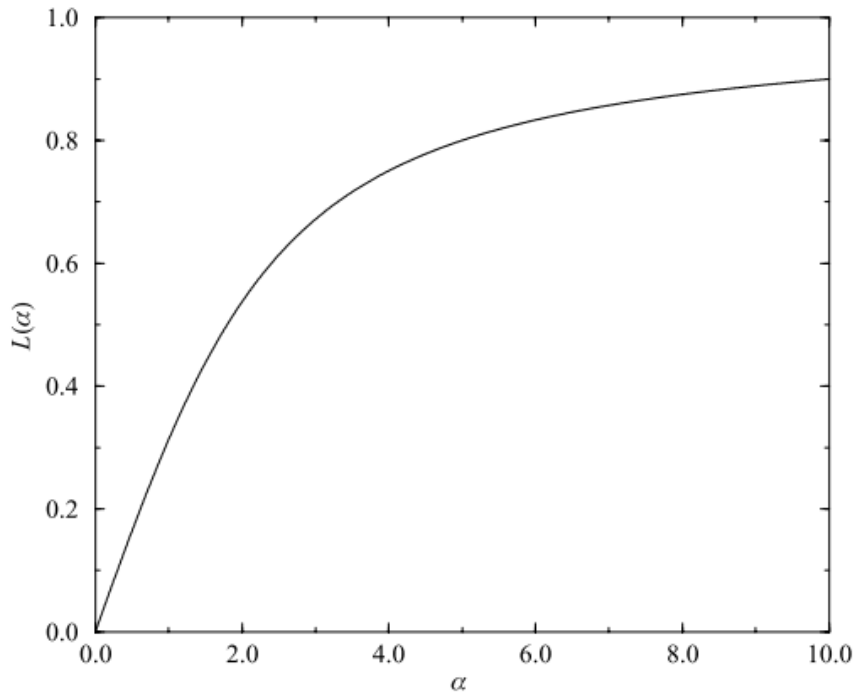


Figura 10. Función de Langevin, $L(\alpha)$.

Si se extiende la función de Langevin como una serie de Taylor y mantenemos únicamente el primer término (el cual domina en prácticamente todos los campos magnéticos y temperaturas pues α es muy pequeña:

(18)

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots$$

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu\alpha}{3} = \frac{N\mu^2 \mathbf{H}}{3k_B T} \quad (19)$$

La expresión equivalente en el SI es

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu_0\boldsymbol{\mu}^2 \mathbf{H}}{3k_B T} \quad (20)$$

Recordando la ecuación 4 de la susceptibilidad magnética, se tiene que:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (21)$$

La ecuación anterior se conoce como *ley de Curie*, la cual dice que la susceptibilidad de un paramagneto es inversamente proporcional a la temperatura (Getzlaff, 2008b).

Hasta ahora hemos asumido que el momento dipolar magnético puede tomar todas las orientaciones posibles con respecto al campo magnético aplicado, sin embargo, en realidad sólo puede tener orientaciones discretas debido a la cuantización espacial. Si incorporamos la cuantización en la derivación de la magnetización total, obtenemos:

$$\mathbf{M} = NgJ\mu_B = \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right] = NgJ\mu_B B_J(\alpha) \quad (22)$$

donde g es el factor de Landé, μ_B es el magnetón de Bohr y B_J es la función de Brillouin, la cual es equivalente a la función de Languévin en el límite donde $J \rightarrow \infty$. Esta función también puede ser expandida en una serie de Taylor:

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 \quad (23)$$

si

$$\alpha = \frac{Jg\mu_B \mathbf{H}}{k_B T} \quad (24)$$

manteniendo únicamente el primer término de la expresión, la ecuación 21 en la mecánica cuántica para la susceptibilidad magnética se convierte en (Spaldin, 2003):

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (25)$$

g y J pueden estimarse a partir del número cuántico del momento angular total del orbital L y del número cuántico del momento magnético total del electrón S , según las ecuaciones 26 y 27:

$$J = L + S \quad (26)$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)} \quad (27)$$

Tanto L como S se determinan a partir de las reglas de Hund para establecer los estados basales de los átomos.

Los metales de tierras raras y sus sales son típicos paramagnetos a temperaturas ordinarias, siguiendo la ley de *Curie-Weiss*. Los valores de m_{eff} generalmente están de acuerdo con los calculados de los valores de J , y el comportamiento está en concordancia con la naturaleza localizada de los electrones $4f$.

El paramagnetismo de los metales de transición y sus sales es diferente del de las tierras raras. En los compuestos con metales de transición de la primera fila en los que se asigna a los cationes configuraciones electrónicas definidas, la concordancia entre μ_{eff} calculado y experimental es pobre. Si, por el contrario, asumimos que el momento orbital no contribuye al magnetismo y que sólo contribuye el momento de spin, entonces se tiene una buena concordancia entre el valor experimental y el teórico en muchos casos. La razón de esta pérdida de momento orbital se encuentra en el campo cristalino inhomogéneo de los vecinos, que interaccionan fuertemente con los orbitales d del catión (Andújar Sánchez, 2002).

Si el momento magnético efectivo es igual a $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = p\mu_B$, p es el momento magnético en términos de magnetones de Bohr (número efectivo de magnetones de Bohr), entonces podemos decir que la constante de Curie está dada por:

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} = \frac{N\mu_B^2 p^2}{3k_B} \quad (28)$$

Orden magnético

El magnetismo en los sólidos puede ser cooperativo o no-cooperativo. En el tipo cooperativo, las interacciones mutuas entre momentos son muy importantes, mientras que, en el tipo no cooperativo, los momentos individuales son independientes unos de otros. El *diamagnetismo*, es un magnetismo no-cooperativo, caracterizado por una susceptibilidad magnética, independiente de la temperatura, negativa y débil; que proviene de las subcapas completas de electrones. El *paramagnetismo* ideal es otro magnetismo no cooperativo que deriva de momentos magnéticos que son idénticos y localizados en entornos isotrópicos, suficientemente separados unos de otros. Este comportamiento proviene de la existencia de electrones desapareados y su susceptibilidad paramagnética es dependiente de la temperatura y sigue la *ley de Curie*.

El **ferromagnetismo** es cooperativo, y en él existe un orden colineal de largo alcance de todos los momentos magnéticos en el sólido ($J > 0$). Para maximizar la energía magnetoestática, un imán cristalino se divide en dominios que se magnetizan espontáneamente cerca de la saturación, pero el momento de cada dominio se orienta de tal manera que produce un momento neto nulo. Un campo magnético externo cambia el tamaño de los dominios, aumentando los de orientación favorable, a expensas de los otros. Así, en el ferromagnetismo, el campo magnético externo es un agente que permite poner de manifiesto el ordenamiento que tiene lugar a escala microscópica.

La imanación espontánea decrece de esta forma con la temperatura hasta desaparecer a la temperatura de Curie (temperatura característica de este tipo de materiales), T_c . Por encima de esta temperatura un imán ideal se convierte en un paramagneto obedeciendo la *ley de Curie-Weiss*.

En presencia de un campo magnético externo los materiales ferromagnéticos presentan el conocido ciclo de histéresis.

Este tipo de materiales tiene la característica de que a 0 K todos los momentos magnéticos se alinean paralelamente, lo cual es causado por un fenómeno denominado interacción de intercambio o canje (exchange) (Getzlaff, 2008a).

El **antiferromagnetismo**, al igual que el ferromagnetismo, está caracterizado por un ordenamiento de largo alcance de los momentos idénticos. Pero debido a que el parámetro de intercambio J es negativo, los momentos de los átomos vecinos son exactamente opuestos; en consecuencia no hay imanación espontánea. Por debajo de la temperatura de Néel (ordenamiento), T_N , un antiferromagneto consiste en dos subredes interpenetradas idénticas en las que los espines de una de las subredes son opuestos al

de la otra subred. El antiferromagnetismo simple sólo se puede dar en sólidos cristalinos, dado que es imposible dividir un sistema amorfo en dos subredes idénticas (Getzlaff, 2008a).

Una importante complicación del antiferromagnetismo es que existen muchas formas de ordenar un número igual de espines hacia arriba y hacia abajo en una red cristalina y no es fácil saber cuál es la ideal.

La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura se puede ver en la figura 11.

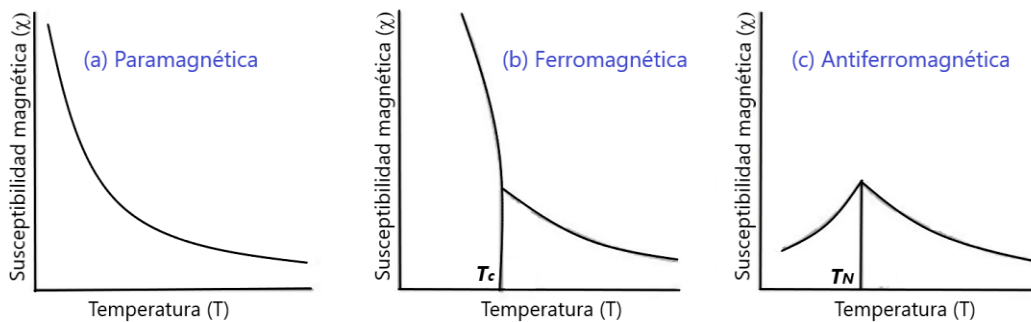


Figura 11. Comparación de la temperatura en sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas (de izquierda a derecha). Izquierda, una muestra paramagnética que sigue la ley de Curie. Centro, una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie T_c , el efecto cooperativo de los espines se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. Derecha, en una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel T_N , la interacción de los espines se traduce en una disminución de la susceptibilidad .

El **ferrimagnetismo** es un fenómeno físico que requiere dos o más especies magnéticas que sean diferentes química y/o cristalográficamente. Estas ocuparían dos clases de sitios de red, dando lugar a dos subredes A y B , como en las espinelas. Los momentos de los iones en cada subred están acoplados ferromagnéticamente, pero el acoplamiento entre los momentos de A y de B es antiferromagnético. Algunos de ellos son opuestos y se anulan entre sí. Sin embargo estos momentos magnéticos no consiguen anular por completo la magnetización debido a que son especies diferentes.

Ley de Curie-Weiss

Muchos materiales paramagnéticos no obedecen la *ley de Curie K* (ecuación 21), sino que siguen una dependencia de la temperatura más general dada por la *ley de Curie-Weiss*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (29)$$

Se encontró que esta ecuación describe bien la variación de la susceptibilidad observada en los ferromagnetos en la región paramagnética por encima del punto crítico de Curie, T_c , para fines prácticos esta temperatura se hace equivalente a θ . Sin embargo, es importante tener en cuenta que experimentalmente, en casi todos los sistemas T_c y θ no son las mismas, más bien, el símbolo θ debería ser usado para designar a la temperatura de Curie paramagnética y para el punto de Curie ferromagnético utilizar T_c , la cual verdaderamente indica la temperatura de transformación de *orden* \leftrightarrow *desorden* (Goodenough, 1963a).

En un antiferromagneto, este punto crítico se denomina T_N , y se ha encontrado que las temperaturas de Weiss obtenidas experimentalmente en materiales que presentan este tipo de ordenamientos suelen ser bastante diferente de la temperatura en que realmente ocurre este ordenamiento. Esta discrepancia suele deberse a que hemos supuesto que el campo molecular debido a una subred depende sólo de la imanación de la otra subred (Gorrín Lozano, 2003). En sólidos, fundamentalmente descritos por electrones localizados, se consideran interacciones entre los momentos atómicos generados en un campo interno. Esto llevó a Weiss a postular la existencia de un campo molecular, proporcional a la imanación, cuyo origen no se precisaba, pero cuya intensidad era la que requería la ordenación de los momentos.

En la derivación de la *ley de Curie* (ecuación 21), se supuso que los momentos magnéticos atómicos localizados no interactúan entre sí, simplemente son reorientados por el campo magnético aplicado. Weiss explicó el comportamiento observado de la *ley de Curie-Weiss* (ecuación 29) al postular la existencia de una interacción interna entre los momentos localizados, que llamó un *campo molecular*. No especuló sobre el origen de su campo molecular, más allá de sugerir que es una mutua interacción entre los electrones que tiende a alinear los momentos dipolares paralelos entre sí (Spaldin, 2003). Más tarde, Heisenberg mostró que el origen físico del campo de Weiss está en la integral de intercambio. La forma del " hamiltoniano de intercambio " que generalmente se usa en la literatura fue derivada por Heisenberg de una descripción de Heitler-London de los electrones externos (Goodenough, 1963b).

Weiss asume que la intensidad del campo molecular (H_w) es proporcional a la magnetización.

$$\mathbf{H}_w = \gamma \mathbf{M} \quad (30)$$

Donde γ es llamada constante del campo molecular. El campo total que actúa en la molécula es

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_w \quad (31)$$

Entonces si se tiene que

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (31)$$

Y se reemplaza \mathbf{H} por \mathbf{H}_{tot}

$$\frac{M}{H + \gamma M} = \frac{C}{T}, \quad M = \frac{CH}{T - C\gamma} \quad (32)$$

Por lo tanto, al sustituir (31) en (21)

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (33)$$

Esta ecuación, es la ya mencionada *Ley de Curie-Weiss*

Cuando $T = \theta$, hay una divergencia en la susceptibilidad, que corresponde a la transición de fase hacia una fase espontáneamente ordenada (Spaldin, 2003).

- Si $\theta = 0$ implica que el sistema se comporta como un paramagneto de Curie.
- Valores de $\theta > 0$, indica que el campo molecular está actuando en la misma dirección que el campo aplicado y tiende a hacer que las subredes de campo magnéticos se alineen paralelamente una de la otra y al campo aplicado. Este es el caso de un material ferromagnético.
- En valores de $\theta < 0$, el modelo del campo molecular implica dos subredes ferromagnéticas orientadas de manera antiparalela para obtener el arreglo deseado. En esta situación, el campo molecular de las subredes es de igual magnitud, pero de signo contrario (García Gómez, 2014).

La dependencia de la temperatura con el inverso de la susceptibilidad es mostrada en la figura 12. Donde en el caso ferromagnético y antiferromagnético, el inverso de la susceptibilidad se comporta como una función lineal de la temperatura por encima la T_c y T_N , respectivamente y esta situación cambia a un comportamiento hiperbólico para un sistema ferrimagnético.

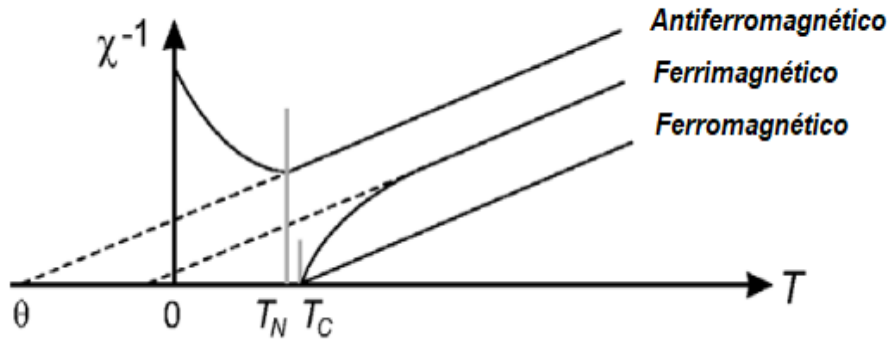


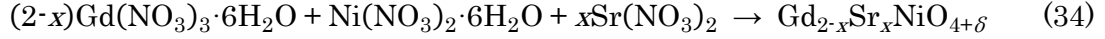
Figura 12. Dependencia de la temperatura con el inverso de la susceptibilidad magnética para materiales ferromagnéticos, antiferromagnético y ferrimagnético.

Es posible estimar el tamaño del campo molecular de Weiss. Por debajo de la temperatura crítica, T_c , los materiales paramagnéticos exhiben comportamiento ferromagnético. Por encima de T_c , la energía térmica supera a \mathbf{H}_w y se destruye el orden ferromagnético.

Por lo tanto, a T_c la energía de interacción, $\mu_B \mathbf{H}_w$, debe ser aproximadamente igual a la energía térmica, $k_B T_c$, presentando un comportamiento de paramagneto.

SISTEMA DE ESTUDIO

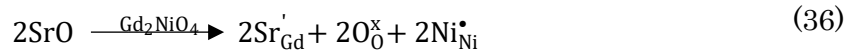
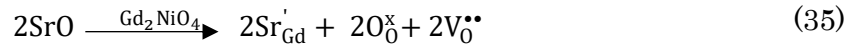
El sistema de estudio es una perovskita laminar de la familia Ruddlesden-Popper con $n=1$, $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, variando la concentración de estroncio hasta conocer el límite de solubilidad, siguiendo la ecuación 34.



Los iones involucrados en la formación de la perovskita, cumplen las características enunciadas para la estabilidad de las perovskitas laminares, pues se tiene que $R_{Gd^{3+}} = 1.06 \text{ \AA}$ con número de coordinación (NC) 9 (interpolado), $R_{Sr^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}$ con NC = 9 (interpolado), $R_{Ni^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$ con NC de 6, $R_{Ni^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ de igual manera con NC = 6 y por último $R_{O^{2-}} = 1.35 \text{ \AA}$, NC=2 (R.D.Shannon and C.T.Prewitt, 1968).

Los niquelatos de gadolinio laminares presentan gran interés por el modo peculiar en que varían sus propiedades magnéticas y eléctricas con la temperatura. Estos materiales presentan características típicas de los compuestos con estructura tipo perovskita, propiedades magnéticas y de transporte eléctrico, aunque también presentan diferencias impuestas por el carácter bidimensional de la estructura.

Respecto a los defectos extrínsecos que se producirían, utilizando la notación de Kröger-Vink y según la tabla 1, se podría proponer que se esperarían los siguientes equilibrios al introducir Sr^{2+} en la estructura sin dopar:



Tanto la producción de Ni^{3+} como la de defectos de oxígeno, darán al sistema diferentes variaciones en sus propiedades, las cuales son interesantes para su estudio en este trabajo.

Es posible que existan otros tipos de defectos que no son del alcance de este trabajo.

HIPÓTESIS

La síntesis de compuestos con estructura tipo perovskita laminar de la familia Ruddlesden-Popper para el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, es factible dentro de un cierto valor de composición de x que, por el valor promedio de los radios iónicos de Sr^{2+} y Gd^{3+} , haga válida la regla de estabilidad de la estructura según el factor de tolerancia de Goldschmidt.

Estas composiciones presentarán las propiedades eléctricas de un semiconductor de acuerdo con su estructura laminar bidimensional, que consta de un plano ab conductor y un eje c no conductor, de acuerdo a la literatura (Ganguly and Rao, 1973; Attfield, 1996; Chaudhari, Khandale and Bhoga, 2014).

Con respecto a la caracterización magnética, el sistema presentará comportamiento magnético asociados a su estructura de perovskita y a los estados de oxidación de los cationes metálicos que ocupan las posiciones A y B , debido al momento magnético de los átomos.

La no estequiometría de oxígeno y la relación en la concentración de Ni(II)/Ni(III) de estos compuestos, tendrá influencia en sus propiedades de transporte eléctrico y magnético, por la modificación de los parámetros estructurales, del cambio en la localización electrónica y la diferencia del momento magnético de la estructura final.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto en las propiedades eléctricas y magnéticas de la composición química en soluciones sólidas de tipo $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ con estructura laminar de tipo perovskita.

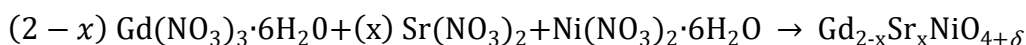
OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los compuestos $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, por el método del precursor polimérico de Pechini, para establecer el intervalo de formación de soluciones sólidas.
- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos por la técnica de difracción de rayos X de polvos y obtener información detallada sobre sus parámetros estructurales por medio del refinamiento cristalino por el método de Rietveld para cada compuesto obtenido.
- Llevar a cabo un análisis químico por medio de valoraciones yodométricas controladas y seguir las por medio de técnicas electroquímicas para conocer la cantidad de Ni^{3+} que se produce al aumentar el grado de dopaje. Y de esta manera deducir el grado de formación de defectos intrínsecos respecto al oxígeno.
- Realizar estudios de XPS (espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) para conocer la relación de la concentración Ni^{2+}/Ni^{3+} presente en la superficie de los compuestos obtenidos y de esta manera saber la estequiometría del oxígeno en el sistema.
- Caracterizar el comportamiento de la resistencia eléctrica del sistema por el método de las cuatro puntas en el intervalo 16 a 300 K de $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.
- Realizar medidas magnéticas en un magnetómetro SQUID, para determinar su comportamiento magnético en el intervalo de 3 a 300 K.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos se sintetizaron por el método del precursor polimérico de Pechini, solubilizando cantidades estequiométricas de nitratos de los metales precursores (ec. 34) en etanol R.A. en agitación constante a 80°C durante 3 horas aproximadamente.



Se agregó ácido nítrico para favorecer la solubilidad de los metales en la disolución, teniendo el preciso cuidado de no llevar a un pH menor de 6 la disolución con el fin de evitar reacciones secundarias, con ayuda de hidróxido de amonio como base. Se adicionó ácido cítrico en cantidad 2:1 respecto al etilenglicol, en agitación constante. Esto ayuda a tener una mezcla uniforme y a la estabilización de los metales formando el citrato metálico. En seguida se agregó etilenglicol en proporción 4:1 en relación a los cationes metálicos, la disolución debe ser completamente traslúcida, sin muestras de sólidos suspendidos o precipitados. Y posteriormente, se eleva la temperatura a 120°C, para favorecer la reacción de poliesterificación, la cual fue explicada anteriormente en la sección de fundamentos teóricos de las técnicas.

Una vez que se tuvo una mezcla homogénea se aumentó la temperatura a 150°C con el objetivo de llevar a cabo la condensación del polímero formado. Se siguió aumentando la temperatura gradualmente hasta 450°C hasta lograr la calcinación de la resina, obteniendo un sólido negro al que se le denomina precursor polimérico. En este momento, los iones metálicos tienen un contacto más íntimo entre sí y por ende, se espera que reaccionen más fácilmente.

El precursor se molió en un mortero de ágata con adición de acetona como medio dispersante y se metió a la mufla en navcillas de alúmina a 800°C durante 24 horas. Posteriormente se hizo una segunda molienda de los polvos y se comprimieron de manera uniaxial con 7 toneladas métricas sobre un área de 0.80 cm², obteniéndose pastillas de 10 mm de diámetro. Estas se calcinaron a 1350°C en una mufla tubular con atmósfera cerrada durante 5 días, los primeros tres días se mantuvo con flujo de aire con la ayuda de una bomba casera y los últimos dos días con atmósfera de oxígeno, como se muestra en la figura 13, para ayudar a la oxidación del níquel presente y favorecer la formación de la fase deseada, los gases se pasaron a través de un matraz con etilenglicol para observar el burbujeo que indicaba la cantidad de gas que circulaba por el sistema,

para recoger sustancias que pudieran desprender los compuestos y por su baja presión de vapor (0.06 mmHg a 20°C); comparada con el agua (17.54 mmHg a 20°), evitando así la recirculación de vapores.

Finalmente, para lograr una buena sinterización de las pastillas para las caracterizaciones, las pastillas fueron llevadas a 1425° durante 2 horas.

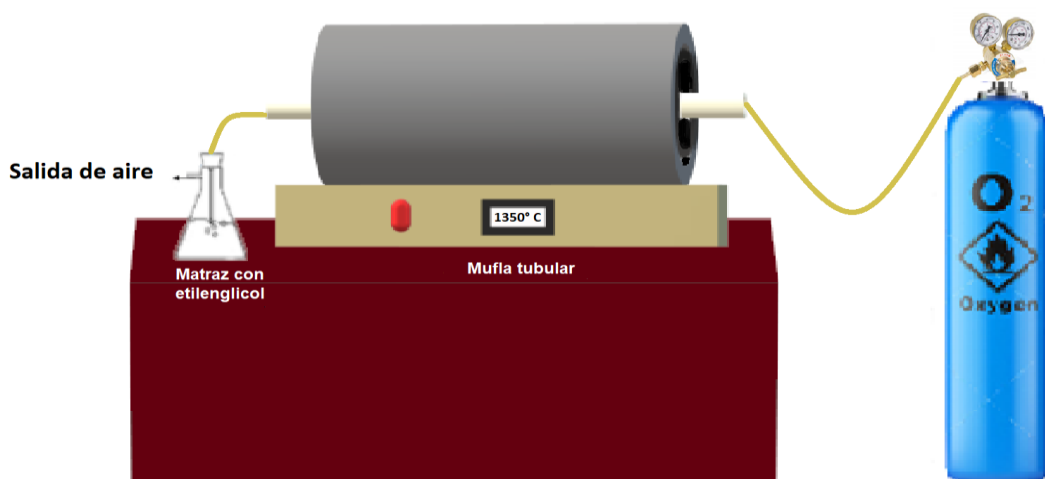


Figura 13. Sistema de mufla tubular acoplada a tanque de oxígeno con salida de gases.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Difracción de Rayos X y refinamiento Rietveld.

La identificación de fases cristalinas se realizó a través de estudios de difracción de rayos X por el método de polvos, utilizando un difractómetro modelo D8 Advance con un tubo de rayos X con ánodo de molibdeno y un filtro de Zr que elimina K_{β} . De modo que para producir los patrones de difracción las muestras son irradiadas sólo con la componente K_{α} de 0.710806 Å. La detección se realizó a través de un detector unidimensional de tiras de silicio Lynxeye. Los patrones se midieron en 2θ en un intervalo de 10° a 90°, con un tamaño de paso de 0.0104° y una velocidad de barrido de 1.04 s/paso.

La identificación de fases se realizó con el programa MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction – Versión 2 (Crystal Impact, 2013) con la base de datos PDF-2004.

La caracterización estructural se llevó a cabo realizando un refinamiento de cada uno de los patrones de difracción por el método de Rietveld, utilizando el código GSAS II – Generalized Structure Analysis System, de los autores Robert B. von Dreele y Brian Toby, que utiliza Python como lenguaje de programación (Von Drele, R. and Toby, 2019).

El fondo se refinó con una función tipo 1 (de Chebyshev) con 29 términos, debido a que en el espectro había mucho fondo; el perfil de cada reflexión fue ajustado usando una función pseudo-Voigt (pV).

En esta estrategia de refinamiento no se atendió a los factores de ocupación atómicos porque: a) los recursos instrumentales (difracción de rayos X) no son los adecuados y b) los productos de la reacción son óxidos refractarios con muy reducida presión de vapor en las condiciones de síntesis.

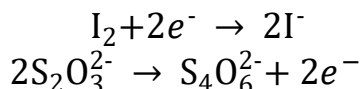
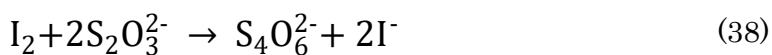
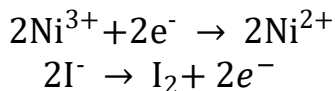
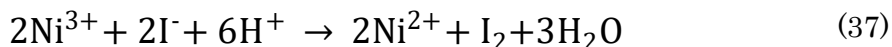
Valoraciones yodométricas

La sustitución de Gd^{3+} por Sr^{2+} en la posición *A*, que da lugar a la familia de compuestos $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4.8}$, supone una descompensación en la electroneutralidad del sistema, implicando la obtención de valencia mixta en la posición *B*, considerando que el Ni^{2+} que se espera en el compuesto con $x = 0$, se oxide a Ni^{3+} al dopar el sistema con estroncio para garantizar la estabilidad electrónica de los compuestos.

Para conocer la cantidad de Ni^{3+} (oxidante), se realizaron titulaciones yodométricas (método indirecto), en donde los oxidantes en medio ácido son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro cuantificándose el yodo liberado con tiosulfato de sodio que es un reductor estándar.

Reacciones involucradas

Oxidante Reductor



- **Seguimiento por yodometría**

Para realizar las titulaciones, se montó un sistema como el que se muestra en la figura 14.

Se cerraron parcialmente las tres bocas del matraz, burbujeando (durante todo el proceso) dentro del sistema nitrógeno para crear una atmósfera inerte y evitar por una ruta diferente a la que se seguirá la oxidación del Ni(II) presente y así evitar errores. Se utilizó una pipeta volumétrica de 25.0 mL.

Se adicionaron 50 mL de agua desionizada y hervida al matraz, se pesó (por triplicado) una cantidad de muestra $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$, con $x = 0.75, 0.80, 0.90, 1.0, 1.10, 1.20$ y 1.25 , se adicionó al matraz junto con un exceso de KI (~ 0.1 g) + 5 mL de HCl 3.725 M, para iniciar la reacción, según la ecuación 37 y 38 y se empezó la valoración, siempre con agitación constante.

El indicador se agregó cuando la disolución cambó de amarillo intenso a amarillo paja y se formó un complejo azul del yodo con el almidón. El punto final se alcanza cuando este color desapareció y la disolución se volvió incolora.

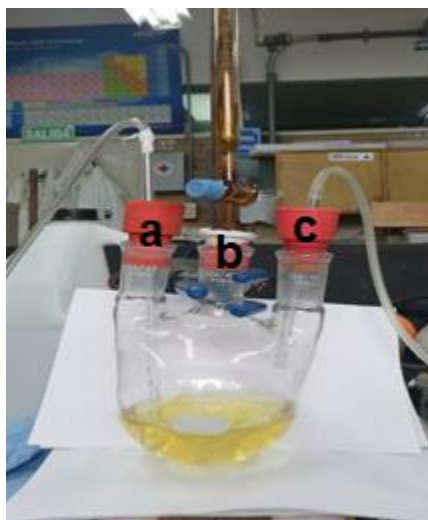


Figura 14. Sistema para titulaciones.
a) entrada de nitrógeno, b) entrada de bureta y c) salida de nitrógeno.

Preparación y estandarización del tiosulfato de sodio

Se disolvieron con agua desionizada y hervida 6.2563 g (2.41×10^{-2} mol) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, adicionando 0.1 g (9.42×10^{-4} mol) de Na_2CO_3 con el fin de neutralizar la acidez provocada por la absorción de CO_2 por agua y de contrarrestar las trazas de Cu^{2+} que puedan oxidar al $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a S_2O_6 .

Se dejó un día en reposo y se filtró. Se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 250.0 mL.

Para la estandarización, se secó KI por 1 h a 120°C , se pesaron 2.5 g (1.51×10^{-2} mol) de KI (por cada disolución), se disolvió en 2 mL de H_2O y se pasó a un matraz volumétrico de 50.0 mL.

Se pesaron 0.1784 g (8.34×10^{-4} mol) KIO_3 en una balanza analítica (como patrón primario), se adicionaron al matraz volumétrico con el KI y con más agua, se agregaron 3 gotas de H_2SO_4 concentrado y se llevó al aforo.

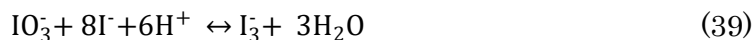
Se tomaron alícuotas con una pipeta volumétrica de 10.0 mL y se hizo la titulación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por triplicado.

| Alícuota de disolución de KIO_3 (mL) | mL gastados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (M) |
|---|--|--|
| 10.0 | 4.9 | 0.0408 |
| 10.0 | 4.8 | 0.0417 |
| 10.0 | 4.8 | 0.0417 |
| Promedio | | 0.0414 \pm 0.0008 |

Ejemplo de cálculo para conocer la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\frac{0.1784 \text{ g KIO}_3}{50.0 \text{ ml}} \times 10.0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol KIO}_3}{214 \text{ g/mol}} \times \frac{1 \text{ mol IO}_3^-}{1 \text{ mol KIO}_3} \times \frac{3 \text{ mol I}_3^-}{1 \text{ mol IO}_3^-} \times \frac{2 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{1 \text{ mol I}_3^-} \times \frac{1}{*L \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

Reacciones



Se realizó una dilución del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1:10 para tener una concentración final de 4.14 mM.

El **indicador visual** que se utilizó fue almidón 1-2% (m/v). Para su preparación, se disolvieron 0.5 g de almidón en 3 mL de agua en agitación, se agregaron 50 mL de agua

caliente, se mantuvo con temperatura y agitación hasta que el almidón se disolvió completamente. Se filtró y se pasó a un recipiente ámbar cerrado.

- **Seguimiento por potenciometría**

Este procedimiento se realizó de manera similar a la valoración por formación de complejos. Se montó un matraz de tres bocas de 10 mL como se muestra en la figura 15, haciendo circular nitrógeno gaseoso en su interior para generar una atmósfera inerte, sin embargo, ahora se utilizó un sistema de micro-titulación, con buretas de 2.0 mL capaces de dispensar hasta 2.0 μ L, acoplado a un programa que por medio de un electrodo de referencia y un electrodo indicador de platino que va midiendo el cambio de potencial de la reacción de producción de Ni(III) en función del volumen del valorante, tiosulfato de sodio.

El programa (TRINITRATE) que va siguiendo el potencial, fue desarrollado en el laboratorio del Dr. Jesús García Valdés del laboratorio 213 en la Facultad de Química, UNAM, éste está conectado por medio de caimanes al sistema de titulación, en el polo positivo se conecta el electrodo indicador y en el polo negativo el de referencia. De igual manera el microtitulador (microLAB 600 Series) se localiza conectado a la interfaz de TRINITRATE, de esta forma, se va capturando la información del cambio de potencial en la reacción respecto al volumen del valorante agregado.

Este programa tiene un sistema de purga y de calibración automático de acuerdo a parámetros que se ajustan según las necesidades de la valoración, para que de esta manera, sea posible ver el punto de equivalencia con mucha precisión y tener un 100% de exceso de valorante como lo requieren las curvas redox.

La valoración se hizo en tres etapas:

| Etapas | Primera | Segunda | Tercera |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Volumen total (μ L) | 250 | 300 | 250 |
| Volumen de paso (μ L) | 5 | 3 | 5 |
| Tiempo de paso (s) | 20 | 20 | 20 |
| Tiempo de reposo (s) | 5 | 5 | 0 |

Este esquema muestra una generalidad del proceso que se siguió; sin embargo, en algunos casos fue necesario cambiar los parámetros, con el objetivo de lograr ver con mayor precisión el punto de equivalencia.

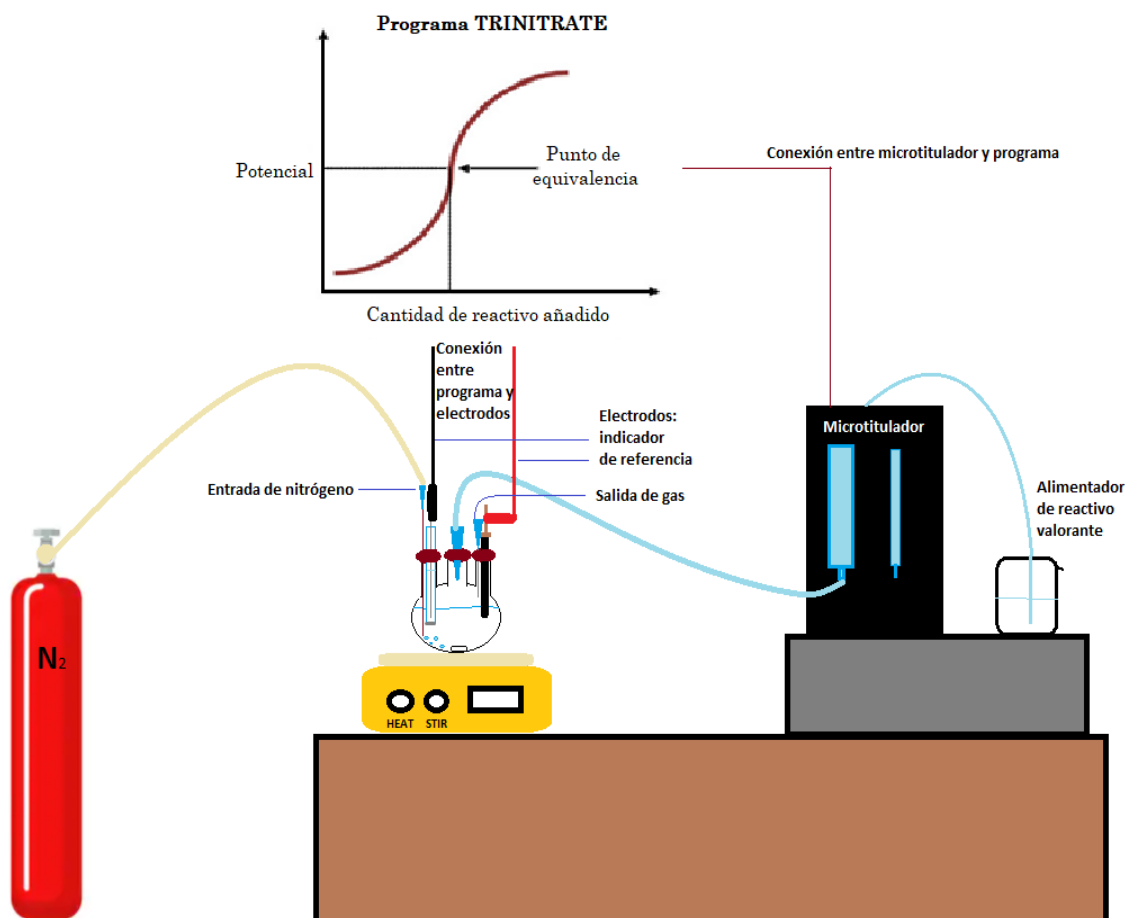


Figura 15. Sistema para microtitulaciones seguidas potenciométricamente. Por la boca de en medio se encuentra la entrada de la microbureta, en la boca derecha la entrada de nitrógeno y en la boca izquierda la salida de gas. Los electrodos de referencia e indicador se encuentran en la boca izquierda y derecha respectivamente.

Preparación y estandarización del tiosulfato de sodio

Se siguió el procedimiento que ya se planteó anteriormente. Se pesaron 1.4230 g (6.66×10^{-3} mol) KIO_3 , se adicionó al matraz volumétrico con KI en exceso (0.0030 g, 1.81×10^{-5} mol) y con agua destilada, se adicionaron 3 gotas de H_2SO_4 concentrado y se llevó a un aforo de 200.0 mL. De esta disolución se tomó una alícuota de 1.0 mL y se llevó a 250.0 mL.

Se tomaron alícuotas de la última disolución con una pipeta volumétrica de 10.0 mL y se hizo la titulación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por triplicado figura 16.

| Alícuotas de KIO_3 (mL) | * μL utilizados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (M) |
|----------------------------------|---|--|
| 10.0 | 318 | 0.0251 |
| 10.0 | 315 | 0.0253 |
| 10.0 | 330 | 0.0240 |
| Promedio | | 0.0248 ± 0.0008 |

Ejemplo de cálculo para conocer la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\frac{1.4230 \text{ g KIO}_3}{200.0 \text{ ml}} \times \frac{1.0 \text{ ml}}{250.0 \text{ ml}} \times 10.0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol KIO}_3}{214 \text{ g/mol}} \times \frac{1 \text{ mol IO}_3^-}{1 \text{ mol KIO}_3} \times \frac{3 \text{ mol I}_3^-}{1 \text{ mol IO}_3^-} \times \frac{2 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{1 \text{ mol I}_3^-} \times \frac{1}{*L \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

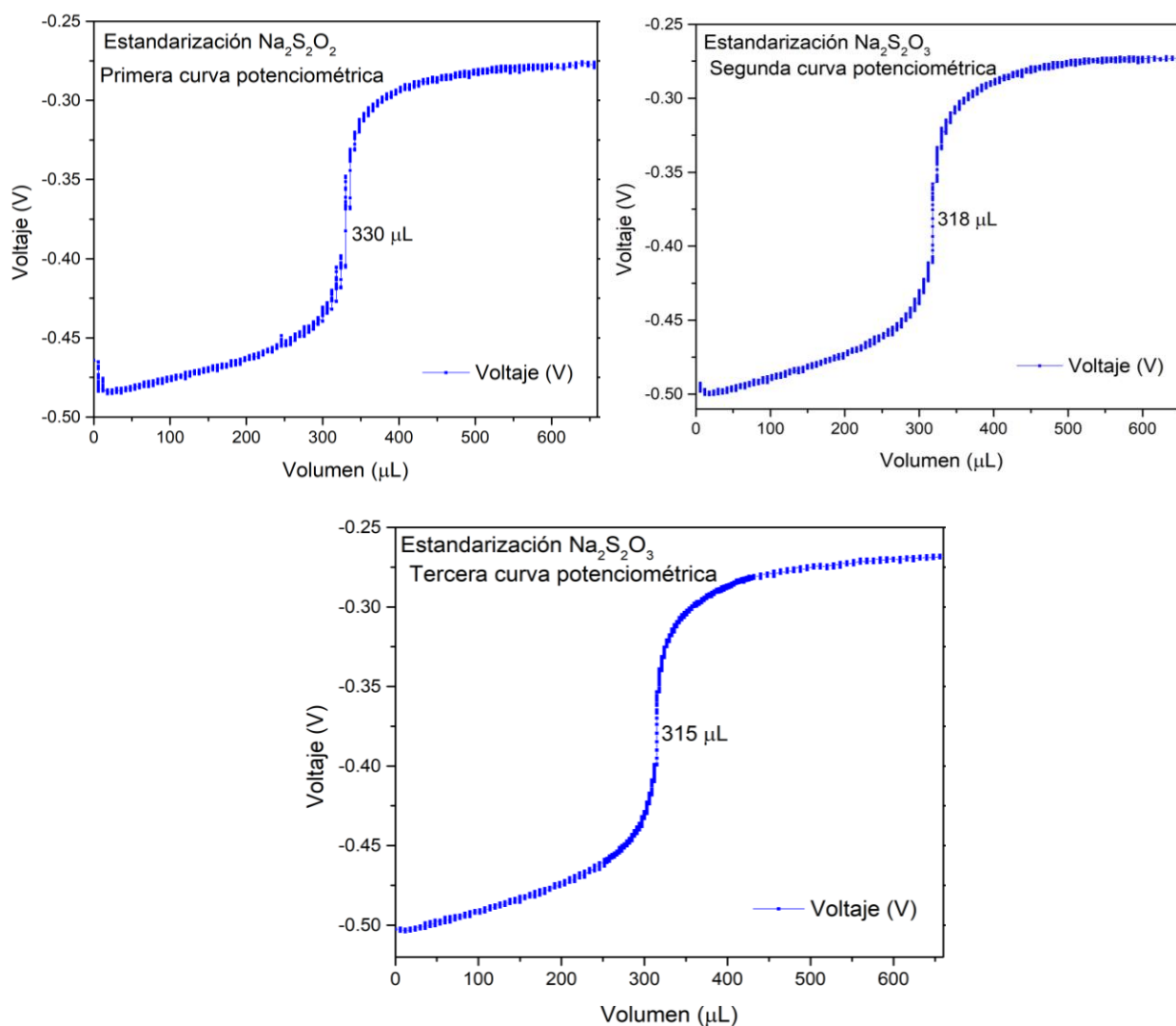


Figura 16. Curvas de titulación potenciométrica del tiosulfato de sodio utilizado como reactivo valorante en las valoraciones de contenido de níquel (III).

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Para el análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X (XPS por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Thermo Fisher Scientific, K-Alpha y una fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) con $200\ \mu\text{m}$ de diámetro.

El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E^0 = 150\ \text{eV}$ para espectro de barrido completo y $E^0 = 20\ \text{eV}$ para espectros de alta resolución. Las muestras fueron erosionadas durante 5 min con 1 kV y $1\ \mu\text{A}$ en $1\times 1\text{mm}^2$.

La posición en energía se calibró con el orbital de Ag $3d_{5/2}$ en la posición de 368.20 eV con una resolución (FWHM) de 1.0 eV, y C $1s$ en 285.00 eV.

Los espectros XPS fueron ajustados con el programa computacional Spectral Data Processor, SPD v 4.1(SDP, 2004).

Al análisis de deconvolución se le asocia una incertidumbre de 5% ($\pm 0.005\ \text{eV}$) y un valor de χ^2 de alrededor a 1.

El error se estimó en 0.1% basados en el límite de detección del equipo.

TRANSPORTE ELÉCTRICO

Resistencia eléctrica a 4 puntas

Las pruebas de transporte eléctrico se realizaron en el intervalo de 16 K a 300 K. Las mediciones fueron hechas por la técnica de las cuatro puntas, que fue descrita anteriormente.

El equipo utilizado para las mediciones de transporte consta de un refrigerador de ciclo cerrado de helio (APD Cryosystems) acoplado a un multímetro Keithley 770, se fuerza a circular una corriente de cierta magnitud suministrada mediante un generador de corriente Keithley 220 dando lugar a la caída de potencial que es monitoreada por medio del multímetro, mientras que la temperatura fue controlada a través de un diodo de silicio calibrado (Lakeshore DT-670-Sd) conectado a un controlador de temperatura Lakeshore 330. Este equipo se encuentra en el laboratorio F214 (FQ) y la adquisición de datos se realiza de manera automatizada por medio de un software diseñado utilizando

la paquetería de datos LabView 8.5, usando una interface GPIB para obtener los datos de $T(K)$ vs $R(\Omega)$ automáticamente.

Las pastillas se sinterizaron a $1425^\circ C$ durante 2 horas, para lograr una mayor dureza en ellas.

No se pudieron obtener medidas de resistividad, debido a que fue imposible lograr la geometría adecuada en todas las muestras debido a que éstas se mostraban frágiles al corte, a pesar de que se intentó hacer un buen sinterizado; sin embargo, se normalizaron las resistencias de los sistemas de estudio.

Las medidas de resistencia, generalmente se realizan a bajas temperaturas, por lo cual, es necesario un circuito que permita su realización en un intervalo amplio de temperatura y sea capaz de monitorearla, dando origen a una gráfica R vs T , como el que se muestra en la figura 17.

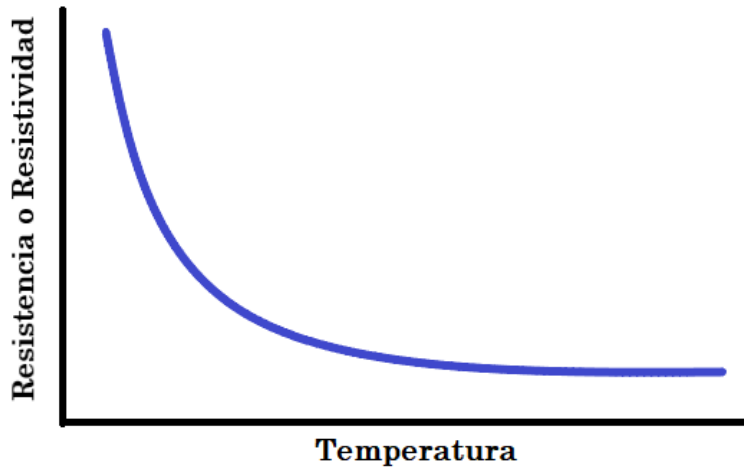


Figura 17. Ejemplo de diagrama de resistencia a 4 puntas a bajas temperaturas.

Una vez obtenidas las curvas R T, se hizo un ajuste tipo Arrhenius (ec. 41), para conocer la energía de activación de cada sistema y de esta manera tener valores de qué tan conductor se vuelve cada sistema al introducir mayor cantidad de estroncio, es decir, que tanto disminuye esta energía al incrementar la concentración de estroncio.

$$\ln \frac{R}{R_T} = -\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (41)$$

donde $\ln \frac{R}{R_T}$ representa la resistencia normalizada, k_B la constante de Boltzman en [eV/K], E_a la energía de activación, la cual tendrá las unidades de eV y T la temperatura en [K].

Sin embargo, cuando el comportamiento eléctrico no obedece la ecuación de Arrhenius, especialmente a bajas temperaturas, la energía de activación se asocia con mecanismos de conducción medida por componentes del tipo saltos de intervalo variable, VRH (*variable range hopping*) que son especialmente válidos en el intervalo de bajas temperaturas, y que se asocian con la dimensionalidad del sistema y son dependientes de la temperatura.

Cuando los estados energéticos se localizan en la vecindad del de Fermi se pueden esperar dos situaciones, que aunque regidas por la teoría de Mott, difieren en el mecanismo de interacción (Cosio, 2005). La teoría de Mott establece que la variación de la resistividad como función de la temperatura para sólidos aislantes es:

$$\ln\left(\frac{\sigma_T}{\sigma}\right) = -\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{s}} \quad (42)$$

Donde s se relaciona con la dimensionalidad del proceso de conducción eléctrica, así $s = n + 1$, en donde n es la dimensión del sistema. σ_0 corresponde a la conductividad cuando $T \rightarrow \infty$ y T_0 a la energía de localización de los portadores.

Siguiendo el formalismo usado por Mott, la densidad de corriente efectiva en un proceso VRH en presencia de un campo eléctrico, puede ser descrita como el producto de ciertos factores.

- La densidad de estados localizados en el nivel de Fermi, en el proceso de *hopping*, es

$$N(E_F) = \frac{24}{\pi k_\beta T_0 \varepsilon^3} \quad (43)$$

donde ε es la longitud de decaimiento de la función de onda localizada y se puede asumir como la distancia entre los iones de níquel en el plano *ab* de la celda.

- La energía del *hopping*, W_h , puede ser determinada a partir de la siguiente relación.

$$\frac{W_h^2}{Tk_\beta} = k_\beta (T_0 T)^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

esta energía de activación, se espera como una variable en función de la temperatura, dentro de un intervalo válido para la ley de Mott (Han, Davis and Nino, 2014).

- Un promedio de la distancia del *hopping*, R , se puede conocer de la siguiente ecuación

$$R = \frac{\varepsilon^{\frac{1}{4}}}{[8\pi N(E_F)k_\beta]^{\frac{1}{4}}} \quad (45)$$

Si se considera que el mecanismo de conducción descrito en la teoría de Mott presenta efectos que se relacionan con el orden topológico del material dopante, se puede establecer que, si la interacción entre los electrones conlleva a un gap del tipo Hubbard, con la sub-banda de menor energía ocupada y la de mayor energía vacía, es factible pensar que la densidad de estados puede asemejarse a la de un sólido con bandas continuas y no con niveles de energía discretos (Mott, N. F., 1979).

Densidad de estado. DOS (Density of States)

Se llevaron a cabo cálculos computacionales, utilizando la paquetería WIEN2k versión X (Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., and Marks, 2018). Este paquete de programas permite realizar cálculos de estructura electrónica de sólidos utilizando la teoría funcional de la densidad (*DFT*). Basándose en el método Full-Potential Linearised Augmented Plane Waves (*FP-LAPW*) uno de los esquemas más precisos para los cálculos de estructura de bandas. WIEN2k es un esquema totalmente electrónico que incluye efectos relativistas.

Para los sistemas de estudio, se dio por hecho que existe un ordenamiento antiferromagnético entre los átomos magnéticos de la estructura cristalina, haciendo los cálculos con “*spin-polarization*” justificando esto con estudios anteriormente realizados (Miranda, 2018). Se generó la estructura con los parámetros de celda específicos y con la simetría involucrada, se tomaron 9 funciones base, las cuales están determinadas por el producto R_k 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).

MAGNETISMO

El equipo utilizado fue un MPSM, Quantum Design SQUID Magnetometer, localizado en el laboratorio SQUID del Instituto de Física de la UNAM.

Se realizaron mediciones de magnetización de los compuestos obtenidos vs temperatura. El campo magnético externo que se aplicó fue de 100 Oe, en un intervalo de temperatura de 3 K a 300 K.

Las muestras se analizaron mediante la ruta FC (Field Cooling), la cual consiste en colocar la muestra en el SQUID, y posteriormente se realiza la medida enfriando con la presencia de un campo magnético (Knobel, 2004).

Para el tratamiento de datos, se realizó un ajuste de Curie-Weiss para determinar el momento magnético efectivo, la constante de Curie y hacer una propuesta sobre el comportamiento magnético (en términos de orden o desorden magnético).

El magnetómetro arroja datos de magnetización por unidad de masa de la sustancia medida. La susceptibilidad molar (emu/mol) se obtiene de la siguiente forma, donde n es el número de mol presentes en la muestra medida.

$$\chi = \frac{M}{H \cdot n} \quad (46)$$

La susceptibilidad que se obtiene directamente una vez hecha la conversión a unidades de magnetización específica y dividida por el valor del campo, son medidas de susceptibilidad magnética (χ_{meas}) como se indica en la ecuación 58, la cual involucra la susceptibilidad paramagnética (χ_P) y la diamagnética (χ_D).

$$\chi_{meas} = \chi_P + \chi_D \quad (47)$$

Los valores de χ_D ya se encuentran reportados en la literatura en términos de las contribuciones atómicas (o de grupos de átomos) a los sólidos. La susceptibilidad diamagnética se calculó como lo explican Bain y Berry (Bain & Berry, 2008) y así fue posible obtener únicamente la contribución paramagnética, χ_P , la cual se ajusta a la ley de Curie-Weiss.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se determinó el intervalo de formación para la solución sólida $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$. Esto se logró variando las cantidades de estroncio, como dopante en posición A, obteniéndose una sola fase policristalina cuando se dopa con una composición de $0.75 \leq x \leq 1.25$. La determinación de este intervalo se realizó mediante la observación directa de los patrones de difracción, que se muestran más adelante figura 18, y estableciendo los límites cuando aparecían reflexiones ajenas a aquellas indicadas para la fase tetragonal del tipo K_2NiF_4 y que a temperatura ambiente se encuentra en La_2CuO_4 , La_2NiO_4 y $GdSrNiO_4$ (Attfield, 1996) y Sm_2NiO_4 (Chaudhari, Khandale and Bhoga, 2014), como compuestos de referencia.

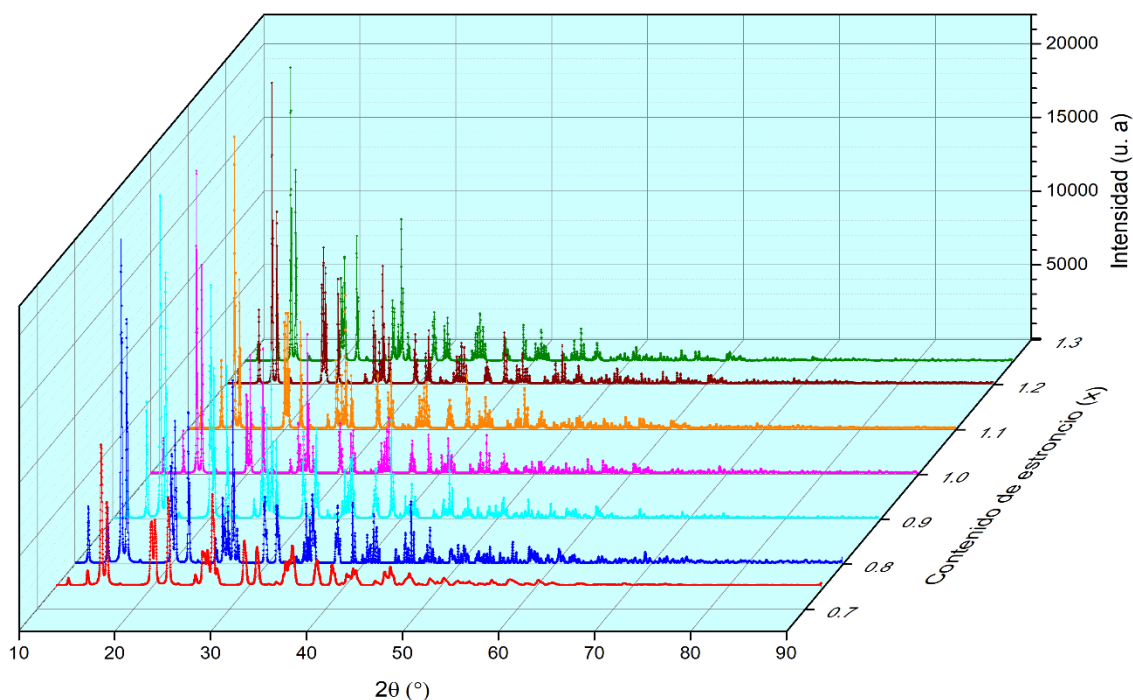


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los siete compuestos sintetizados por medio del método del complejo polimerizable.

Utilizando la ecuación de Goldschmidt (ec. 1) es posible definir anticipadamente si es viable obtener la estructura tipo perovskita, y si es así, que tipo de distorsión presentará. Aunque esta ecuación se utiliza para perovskitas simples, es aceptable extrapolar su uso para fases laminares del tipo Ruddlesden-Popper, pues es una medida cualitativa del desajuste entre las capas de sal de roca Gd_2O_2 (iónica) y la perovskita (covalente) $GdNiO_3$ (Greenblatt, 1997), sin embargo, es importante conocer la cantidad precisa en la estequiometría de todos los iones en cada compuesto, incluyendo el Ni(III) que se produce cuando se va introduciendo en la celda.

La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo con el software MATCH! (Crystal Impact, 2013), comparando con las reflexiones del difractograma con la entrada (01-089-0430) obtenido con la base de datos Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-2) reportado por Michael James y J. Paul Attfield en 1996, (Attfield, 1996). En la figura 19 se hace una comparación de los patrones de difracción obtenidos con las reflexiones de Bragg citadas anteriormente.

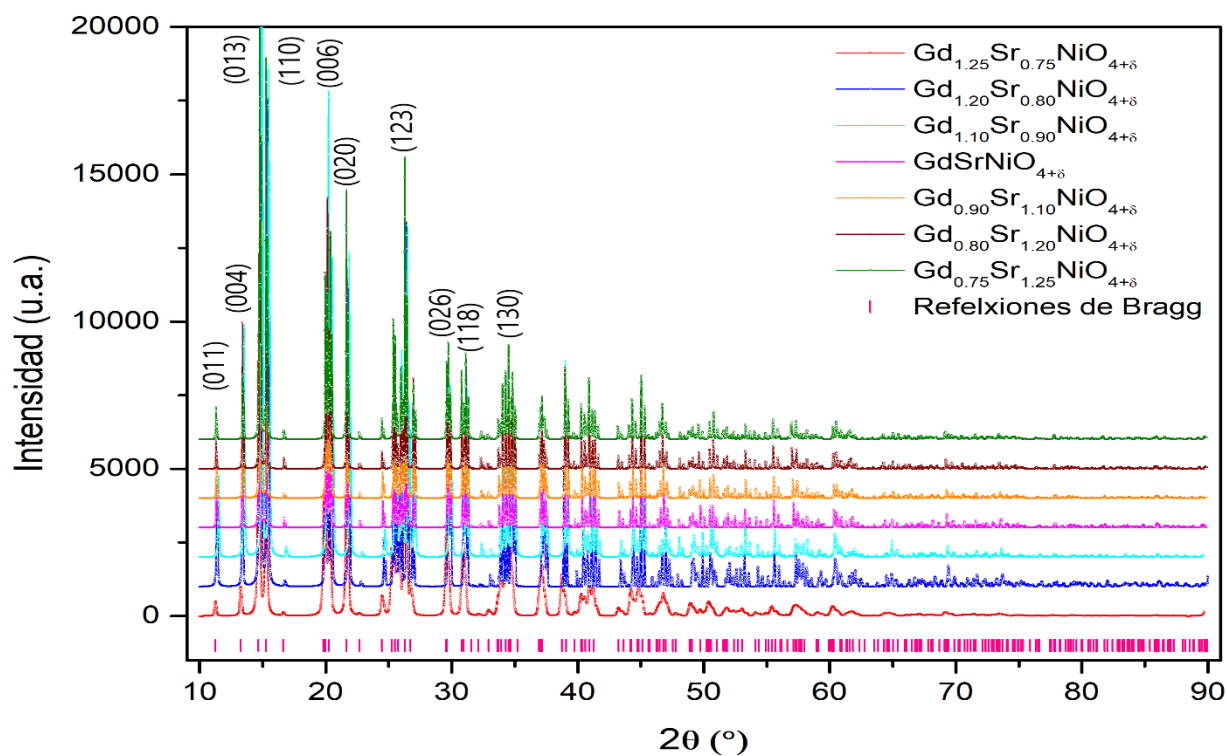


Figura 19. Patrones de difracción de los 7 compuestos sintetizados, con los índices de Miller de las reflexiones más intensas (al final de este trabajo se anexa la información de todas las reflexiones).

Se puede observar que todos los patrones experimentales son isoestructurales, mostrando las mismas reflexiones del compuesto modelo de P. Attfield y M. James (Attfield, 1996). Y se sabe que este compuesto presenta un sistema cristalino tetragonal y posee un grupo espacial $I4/mmm$.

Es importante mencionar que los compuestos que se sintetizaron en este trabajo, no se encuentran reportados en la ICDD por lo que sólo se comparó con el sistema GdSrNiO_4 , que sí reporta Attfield. Partiendo de esta consideración se podría pretender tener una explicación del pequeño desplazamiento en 2θ que se observa en algunas reflexiones. El cambio en los parámetros de la celda cristalina se puede atribuir a los efectos de la sustitución de Gd^{3+} por Sr^{2+} en la posición A , pues tienen diferente estado de oxidación y radio iónico 1.06 Å y 1.32 Å respectivamente (R.D.Shannon and C.T.Prewitt, 1968). Así, con la sustitución de Gd^{3+} por Sr^{2+} y de acuerdo con la ley de Vegard (Vegard, 1921), se espera que la celda incremente su volumen y que de esta manera las posiciones de las reflexiones se desplace hacia valores de 2θ más pequeños. Sin embargo, este corrimiento no únicamente va a ángulos más bajos, pues lo anterior no contempla la presencia de otros efectos, por ejemplo, la cantidad que se produce de Ni^{3+} (0.56 Å) que en coordinación 6 tiene un radio iónico menor que el de Ni^{2+} (0.70 Å), en competencia con la formación de defectos de oxígeno que se formarían para mantener la electroneutralidad del sistema.

Tampoco se está tomando en cuenta la existencia de distorsiones electrónicas asociados con el efecto Jahn-Teller, que tendría como consecuencia la contracción o alargamiento de las distancias O-Ni-O axiales y ecuatoriales. Todos estos efectos se estudiarán en este sistema más adelante.

Refinamientos estructurales de Rietveld

Con los patrones de difracción de rayos X obtenidos, se realizó el refinamiento estructural por el método de Rietveld (Rietveld, 1969), utilizando el programa GSAS II (Von Drele, R. and Toby, 2019), como ya se ha mencionado anteriormente.

El modelo inicial para el refinamiento de las estructuras cristalinas (tabla 2) fue el propuesto por P. Attfield y M. James (Attfield, 1996), el cual ya se ha citado.

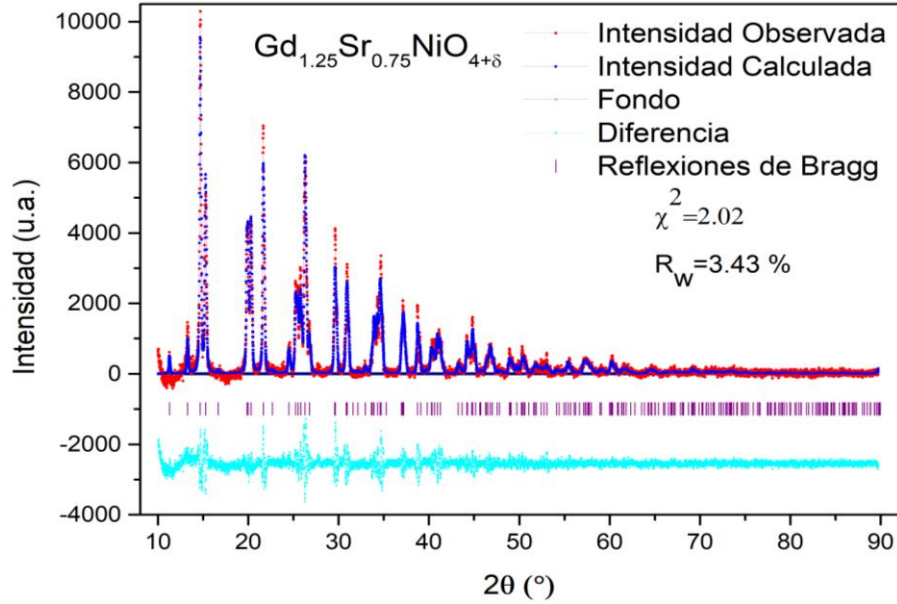
Tabla 2. Datos cristalográficos para el compuesto GdSrNiO₄, reportados por P. Attfield y M. James con parámetros de red de a=3.7718 Å, c=12.2163 Å, α=β=γ=90°. Estructura tetragonal.

| GdSrNiO _{4+δ} Celda tipo- K ₂ NiF ₄ | | | Grupo espacial: <i>I</i> 4/ <i>m</i> <i>m</i> <i>m</i> (139) | | |
|--|------------------|------------|--|------------|--------|
| Átomo | Sitio de Wyckoff | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | S.O.F. |
| Ni | 2a | 0 | 0 | 0 | 1.0 |
| Gd | 4e | 0 | 0 | 0.3610(1) | 0.5 |
| Sr | 4e | 0 | 0 | 0.3610(1) | 0.5 |
| O(1) | 4c | ½ | 0 | 0 | 1.0 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0.1682(5) | 1.0 |

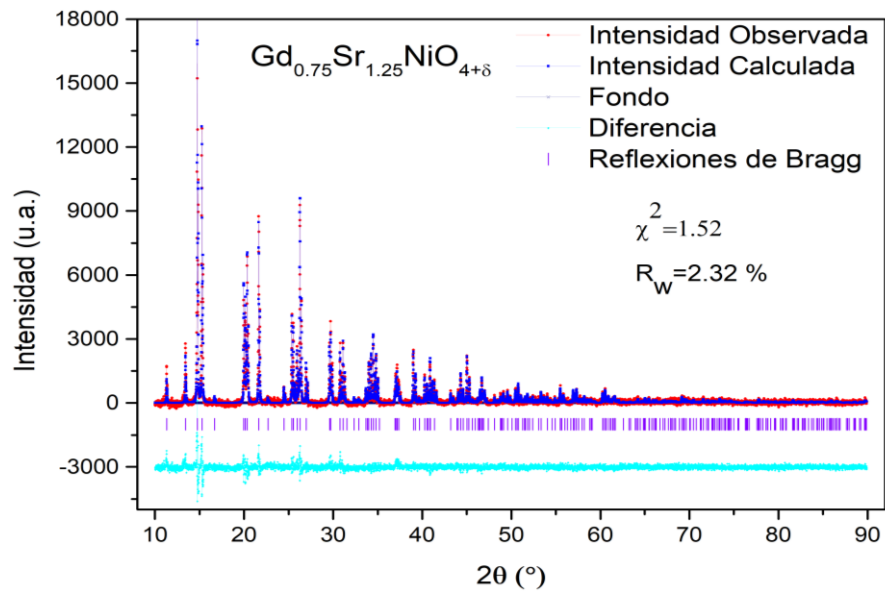
La estrategia de refinamiento que se siguió fue ajustar el fondo a un polinomio de 29 términos del tipo Chebychev (se parte de 9 al inicio y finalmente se lleva a 29, una vez que el cálculo tiene buena convergencia), seguido de los parámetros atómicos. Al momento de refinar la posición atómica se inició con los átomos de mayor multiplicidad en los sitios y se hizo en orden descendente según la masa del átomo; para los parámetros térmicos también se respetó este orden. Los valores de ocupación cristalográfica se fijaron de acuerdo a la estequiometría de gadolinio y estroncio en cada uno de los compuestos y por este motivo no fueron refinados. Después, se procedió con el refinamiento del perfil del patrón de difracción, los parámetros de las muestras y por último los parámetros instrumentales; esto con el fin de lograr una menor diferencia entre el patrón observado y el patrón calculado. Cada parámetro, de manera individual, se refinó hasta la convergencia y posteriormente se refinó el siguiente en el orden mencionado; de esta forma la convergencia final del refinamiento implicaría la optimización de todas las variables simultáneamente, alrededor de 20 variables para las características de las muestras y el instrumento, además de alrededor de 25 variables de la optimización del fondo (porque se necesita para el ajuste de los coeficientes del polinomio de Chebyshev))

En gráfica 1 y la gráfica 2 se presentan los resultados del proceso del refinamiento de menor y mayor contenido de estroncio, respectivamente, con el objetivo de analizar los resultados obtenidos. Los patrones de las otras composiciones aparecen en los anexos de la presente tesis.

En estas gráficas, se puede observar que los criterios de bondad del ajuste fueron buenos, sin embargo, el hecho de que la diferencia de intensidades no sea cero y se vean diferencias en la intensidad de las reflexiones, se le atribuye principalmente a la orientación preferencial que pueden tener los cristales en el compuesto policristalino, como consecuencia de las condiciones de formación del cristal en cada compuesto, sobre todo por el hecho de que son compuestos laminares. Una técnica que permitiría evitar las orientaciones preferenciales, como aquella de mezclar los polvos con NaCl, no fue necesaria, una vez que los resultados numéricos obtenidos son muy buenos.



Gráfica 1. Refinamiento por el método de Rietveld para el sistema $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$. Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.



Gráfica 2. Refinamiento por el método de Rietveld para el sistema $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$. Se muestran algunos valores de los ajustes de bondad.

Todos los refinamientos alcanzaron valores de R_{wp} por debajo del 4.5% y valores de χ^2 menores a 2.7, lo que indica buenos valores de criterios de bondad del ajuste (tabla 3), confirmando el hecho de haber usado un buen modelo cristalográfico inicial.

Tabla 3. Parámetros de red y valores de bondad obtenidos al realizar el refinamiento de los patrones de DRX por el método de Rietveld.

| Composición $Gd_{2-x}Sr_xNiO_4$ | Parámetros de red | | | | Valores de bondad | |
|------------------------------------|-------------------|---------------|--------|-----------------|-------------------|--------------|
| | $a(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | c/a | $V(\text{Å}^3)$ | χ^2 | R_{wp} (%) |
| 0.75 | 3.7794(5) | 12.2620(3) | 3.2444 | 175.15(6) | 2.02 | 3.434 |
| 0.80 | 3.7623(4) | 12.2292(4) | 3.2501 | 168.93(4) | 2.22 | 3.281 |
| 0.90 | 3.7694(2) | 12.2288(4) | 3.2443 | 173.75(2) | 2.69 | 4.239 |
| 1.0 | 3.7724(1) | 12.1941(3) | 3.2324 | 173.54(1) | 1.64 | 2.997 |
| 1.10 | 3.7707(1) | 12.1887(7) | 3.2325 | 173.30(7) | 1.52 | 2.282 |
| 1.20 | 3.7819(0) | 12.1919(1) | 3.2237 | 174.37(0) | 1.58 | 2.556 |
| 1.25 | 3.7892(1) | 12.1757(1) | 3.2133 | 174.82(0) | 1.52 | 2.316 |

Es importante destacar que existen dos átomos de oxígeno cristalográficamente diferentes: de acuerdo con el sitio de Wyckoff que ocupan, como se muestra en la figura 20, que es la estructura obtenida a partir de los datos cristalográficos del modelo reportado por P. Atffield en el software Diamond (Brandenburg, 2018). El O(1) corresponde a la posición ecuatorial dentro del poliedro y el O(2) a la posición axial o apical.

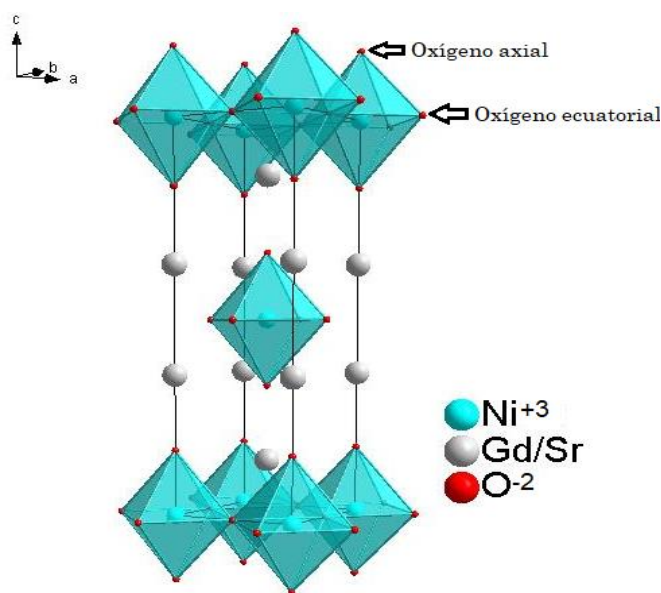


Figura 20. Estructura obtenida con los datos cristalográficos reportados en la ICDD-PDF, con el código de la ICSD 081915.

En la tabla 3 se muestran los valores de bondad del ajuste y los parámetros de red y en la tabla 4 los parámetros cristalográficos obtenidos después del refinamiento, con la información de ambas tablas es posible construir la celda unitaria (figura 20) de los compuestos para poder visualizar espacialmente las posiciones atómicas.

Tabla 4. Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural de Rietveld.

| Compuesto | Átomo | No. Ox | Sitio de Wyckoff | Sitio | x/a | y/b | z/c | S.O.F. | U (Å ²) |
|--|-------|--------|------------------|-------|-----|-----|------------|--------|---------------------|
| Gd _{1.25} Sr _{0.75} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.018(9) |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3608 | 0.625 | 0.021(8) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3610 | 0.375 | 0.023(29) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.055(5) |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1743(16) | | 0.050(4) |
| Gd _{1.20} Sr _{0.80} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.010 |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3608(15) | 0.600 | 0.006(4) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3620(4) | 0.400 | 0.007(11) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.010 |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1659(6) | | 0.010 |
| Gd _{1.10} Sr _{0.90} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.010 |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3592(1) | 0.550 | 0.017(8) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3610 | 0.450 | 0.010 |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.010 |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1682 | | 0.010 |
| GdSrNiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.008(7) |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3606(12) | 0.500 | 0.003(2) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3617(23) | 0.500 | 0.009(5) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.044(3) |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1637(7) | | 0.061(4) |
| Gd _{0.90} Sr _{1.10} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.013(7) |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3537 | 0.450 | 0.007(6) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.37200(3) | 0.550 | 0.007(9) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.044(3) |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1626(6) | | 0.055(4) |
| Gd _{0.80} Sr _{1.20} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.016(6) |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3530(2) | 0.400 | 0.005(7) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3709(3) | 0.600 | 0.001(9) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.151(30) |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1602(5) | | 0.131(24) |
| Gd _{1.25} Sr _{0.75} NiO _{4+δ} | Ni | 3 | 2a | 4/mmm | 0 | 0 | 0 | | 0.012(8) |
| | Gd | 3 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3600(12) | 0.375 | 0.007(27) |
| | Sr | 2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.3600(12) | 0.625 | 0.004(27) |
| | O(1) | -2 | 4c | mmm | ½ | 0 | 0 | | 0.118(4) |
| | O(2) | -2 | 4e | 4mm | 0 | 0 | 0.1639(7) | | 0.126(5) |

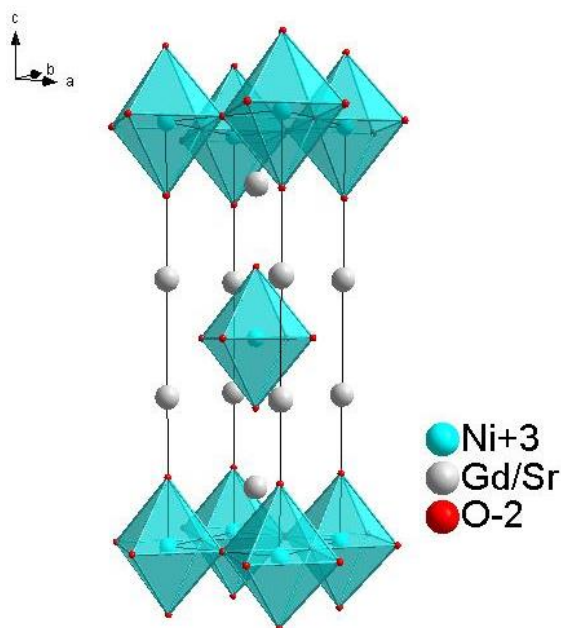
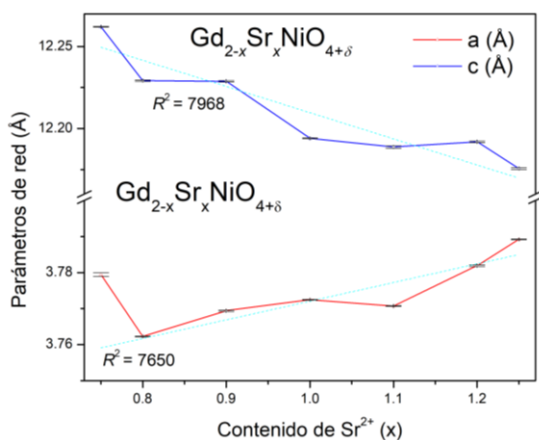


Figura 21. Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar $Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+\delta}$. En donde se muestran los octaedros y dentro de éstos se encuentra el níquel.

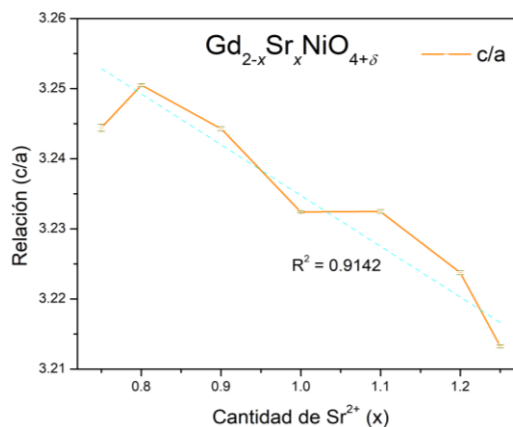
Estas estructuras visuales se construyeron con el software Diamond 4.0 (Brandenburg, 2018), y se pueden observar los octaedros formados por seis oxígenos que encierran un ion de níquel, NiO₆, los cuales pueden estar sujetos a distorsiones.

Se consigue observar en la gráfica 3 que los parámetros de red *a* y *c*, no cumplen con alguna tendencia específica respecto a la concentración de estroncio(II) en los diferentes sistemas, no obstante, de manera general se puede ver que cuando el contenido de estroncio aumenta, el parámetro *c* decrece y el parámetro *a* o *b* aumentan, las desviaciones en la tendencia general es del orden de picómetros y pueden hacer referencia a las distorsiones ya mencionadas y citadas en la introducción de este trabajo. A mayor contenido de estroncio, la celda se va extendiendo en el plano *ab* y acortando sobre el eje *c*. Gopalakrishnan, et.al. reporta similares tendencias para $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ en los parámetros de celda, debido a cambios en la configuración electrónica del níquel (Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, 1990).

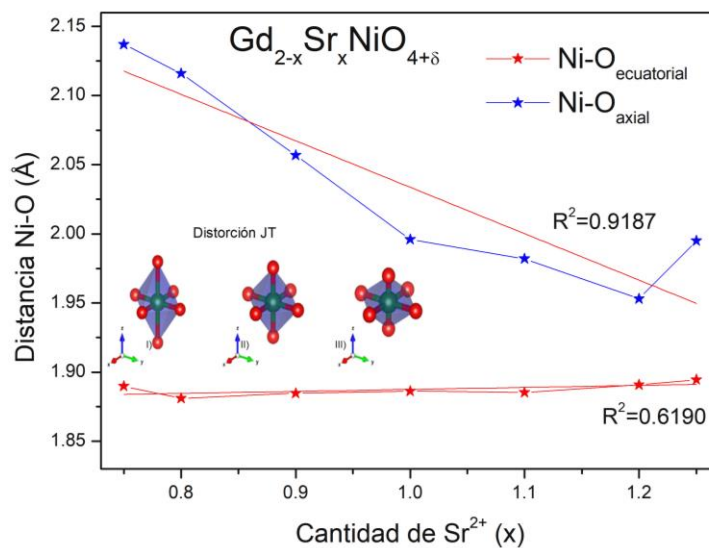
Para realizar un análisis más preciso de los parámetros de red, se incluye una gráfica (gráfica 5) en donde se muestran las distancias Ni-O (obtenidas del refinamiento) dentro de los octaedros y una tabla con los valores de dichas distancias.



Gráfica 3. Parámetros de red en función de la cantidad de estroncio bajo la simetría $I4/mmm$, con los valores obtenidos después del refinamiento de Rietveld.



Gráfica 4. Relación de tetragonalidad (c/a) de los compuestos en función del contenido de estroncio, con los valores obtenidos después del refinamiento estructural.



Gráfica 5. Longitudes de enlace de $Ni-O_{ecuatorial}$ (rojo) y $Ni-O_{axial}$ (azul) respecto al contenido de estroncio.

Tabla 5. Longitudes de enlace de Ni-O_{ecuatorial} (con posición de Wyckoff 4c) y Ni-O_{axial} (con posición de Wyckoff 4e).

| Distancia | Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} | | | | | | |
|---|--|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| | x = 0.75 | x = 0.80 | x = 0.90 | x = 1.0 | x = 1.1 | x = 1.2 | x = 1.25 |
| Ni _{2a} -O _{4c} (Å) Ecuatorial | 1.8897 | 1.8811 | 1.8847 | 1.8862 | 1.8853 | 1.8909 | 1.8946 |
| Ni _{2a} -O _{4e} (Å) Axial | 2.137(20) | 2.028(14) | 2.0569(10) | 1.996(8) | 1.982(7) | 1.953(6) | 1.995(9) |

Al hacer un análisis sobre las distancias de enlace dentro de los octaedros (tabla 5) se puede observar que la distorsión Jahn-Teller existe para todas las concentraciones pues la distancia Ni-O (ecuatorial) y Ni-O (axial) siempre son diferentes. Este hecho, conjuntamente con los valores de los radios iónicos de las especies involucradas, parece ser un indicador de la existencia de níquel(III) presente y de un probable efecto de distorsión estructural asociado con su configuración electrónica.

Estudiando el sistema se puede inferir que es complejo, pues aparte de los factores que ya se mencionaron anteriormente acerca de la producción de Ni³⁺ por la introducción de Sr²⁺ a la celda, y la presencia de distorsión del tipo Jahn-Teller, puede haber presencia de defectos de oxígeno.

De acuerdo a los resultados de refinamientos sobre los parámetros de red se puede decir que:

- Al sustituir parcialmente los iones gadolinio por el ion Sr²⁺, de mayor tamaño, la celda tenderá a expandirse en las tres direcciones cristalográficas.
- Por otro lado, al sustituir un ion con estado de oxidación III por otro con estado de oxidación II estamos forzando la oxidación del níquel(II) a níquel(III), de menor tamaño, lo que hará que la celda tienda a contraerse, la dirección de esta contracción tiene que ver con el efecto Jahn-Teller del ion Ni³⁺, el cual va a romper la degeneración en los orbitales e_g cuando haya Ni³⁺ (d^7 - bajo espín) dentro del octaedro, pues hay un número impar de electrones en el bloque e_g (González, 2014). Ya se habló de esto en la introducción, y con respecto a éste, los cambios en los parámetros de celda se pueden interpretar como un intercambio configuracional de Ni³⁺ de $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$ a $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$. Estas distorsiones JT pueden correlacionarse íntimamente con las propiedades físicas. Por ejemplo, se ha reportado en estudios experimentales de propiedades magnéticas y medidas de susceptibilidad dieléctrica que existen correlaciones entre las propiedades del spin, del orbital y de subsistemas estructurales en la estructura cristalina de Eu₂CuO₄. Y se asume que la naturaleza Jahn Teller de los iones Cu²⁺ y la presencia de estas interacciones en el cristal son responsables de las correlaciones observadas. Otro ejemplo de los efectos de esta distorsión se puede

ver en el octaedro de CuO_6 en el La_2CuO_4 (LCO) crece a lo largo de la dirección axial por el efecto JT y exhibe dos enlaces Cu_2O largos y cuatro cortos. Las distorsiones de octaedros CuO_6 en estructuras dopadas con Sr, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x > 0.4$), han sido estudiados mediante técnicas de difracción que proporcionan información estructural promedio y se ha informado que, en tales sistemas, el aumento de la concentración de dopante determina la compresión del octaedro (es decir, una disminución de las distancias axiales Cu_2O definido como efecto anti-Jahn-Teller (AJT)). Recientemente, se demostró que en presencia de una redistribución electrónica interfacial que conduce a un perfil de concentración desacoplado entre agujeros de electrones e iones dopantes (efectos de interfaz llamativos), está presente un alargamiento anómalo de la distancia axial de Cu_2O en estructuras basadas en LCO (JT distorsión). Por lo tanto, las distorsiones JT locales parecen estar fuertemente relacionadas con la presencia de superconductividad interfacial 2D (Suyolcu *et al.*, 2017).

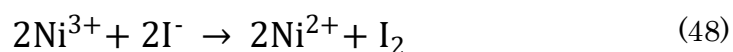
- De acuerdo con los datos de la tabla 5, los enlaces Ni-O sobre el eje c son mayores respecto a los enlaces Ni-O sobre el plano ab , sin embargo, a mayor contenido de estroncio(II), el enlace Ni-O_{axial} va decreciendo y el enlace Ni-O_{ecuatorial} va aumentando, esto sugiere que conforme se aumenta el grado de dopaje, el electrón en el orbital e_g prefiere localizarse en los orbitales $d_{x^2-y^2}^1$, lo que provoca este alejamiento de los orbitales p del oxígeno con los orbitales $d_{x^2-y^2}^1$ del níquel por efectos de repulsión electrostática, provocando una mayor distancia de enlace en el plano ab .
- Además, si como consecuencia de dicho dopaje se produce pérdida de oxígeno, como ocurre en este tipo de compuestos, lo que lleva a formación de vacantes aniónicas, la celda tenderá a expandirse debido a repulsiones entre cationes del entorno de los defectos aniónicos, este fenómeno se estudiará en seguida.

Yodometría (técnica química)

La cuantificación de Ni^{3+} y del contenido de oxígeno en las muestras se llevó a cabo de manera indirecta, por medio de valoraciones yodométricas.

Las titulaciones se realizaron por triplicado y en las mismas condiciones de atmósfera inerte, pH (ácido) y tiempo de reacción.

Se hizo el mismo procedimiento para un “blanco”, disolución que no contenía níquel(III), y no se obtuvo en ningún momento un complejo con el almidón, el cual sugeriría que se habría liberado yodo, de acuerdo con la siguiente ecuación:



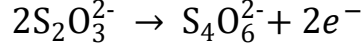
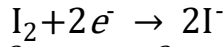
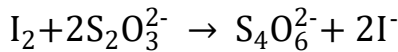
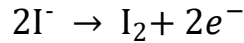
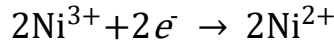
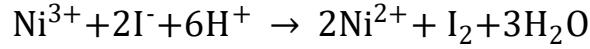
Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6, en donde se puede observar el volumen utilizado de tiosulfato de sodio, el cual se empleó como agente valorante debido a su capacidad de reducir al yodo formado por la presencia de Ni(III).

Tabla 6. Resultados de titulación yodométrica, utilizando tiosulfato de sodio como reactivo valorante.

| [Na ₂ S ₂ O ₃] 0.00414 M | mL (S ₂ O ₃) ²⁻ | masa muestra (g) | *mol Ni ³⁺ (x10 ⁻⁵) | mol Ni total (x10 ⁻⁵) | %Ni ³⁺ | Estado de oxidación de Ni | Estequiometría de Oxígeno |
|---|--|---------------------|---|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO_{4+δ} | 3.0 | 0.0252 | 1.2420 | 6.5457 | 18.97 | 2.19 | 3.72 |
| 384.9835 g/mol | 3.1 | 0.0255 | 1.2834 | 6.6237 | 19.38 | 2.19 | 3.72 |
| | 2.9 | 0.0235 | 1.2006 | 6.1042 | 19.67 | 2.20 | 3.72 |
| Promedio | 3.0 | 0.0247 | 1.2420 | 6.4245 | 19.34(35) | 2.19 | 3.72 |
| Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+δ} | 3.9 | 0.0248 | 1.6146 | 6.5006 | 24.84 | 2.25 | 3.72 |
| 381.502 g/mol | 4.1 | 0.0258 | 1.6974 | 6.7627 | 25.10 | 2.25 | 3.73 |
| | 4.1 | 0.0260 | 1.6974 | 6.8152 | 24.91 | 2.25 | 3.72 |
| Promedio | 4.0 | 0.0255 | 1.6698 | 6.6928 | 24.95(13) | 2.25 | 3.72 |
| Gd_{1.10}Sr_{0.90}NiO_{4+δ} | 4.7 | 0.0256 | 1.9458 | 6.8354 | 28.47 | 2.28 | 3.69 |
| 374.522 g/mol | 4.4 | 0.0265 | 1.8216 | 7.0757 | 25.74 | 2.26 | 3.68 |
| | 4.3 | 0.0249 | 1.7802 | 6.6485 | 26.78 | 2.27 | 3.68 |
| Promedio | 4.5 | 0.0256 | 1.8492 | 6.8532 | 27.00(99) | 2.27 | 3.68 |
| GdSrNiO_{4+δ} | 5.3 | 0.0260 | 2.1942 | 7.0737 | 31.02 | 2.31 | 3.66 |
| 367.559 g/mol | 5.5 | 0.0254 | 2.2770 | 6.9105 | 32.95 | 2.33 | 3.66 |
| | 5.4 | 0.0245 | 2.2356 | 6.6656 | 33.54 | 2.34 | 3.67 |
| Promedio | 5.4 | 0.0253 | 2.2356 | 6.8832 | 32.50(99) | 2.33 | 3.66 |
| Gd_{0.90}Sr_{1.10}NiO_{4+δ} | 6.8 | 0.0256 | 2.8152 | 7.0994 | 39.65 | 2.40 | 3.80 |
| 360.596 g/mol | 6.6 | 0.0265 | 2.7324 | 7.3489 | 37.18 | 2.37 | 3.79 |
| | 6.7 | 0.0252 | 2.7738 | 6.9884 | 39.69 | 2.40 | 3.80 |
| Promedio | 6.7 | 0.0258 | 2.7738 | 7.1456 | 38.84(99) | 2.39 | 3.64 |
| Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+δ} | 7.1 | 0.0259 | 2.9394 | 7.3240 | 40.13 | 2.40 | 3.60 |
| 353.633 g/mol | 7.1 | 0.0254 | 2.9394 | 7.1826 | 40.92 | 2.41 | 3.60 |
| | 6.7 | 0.0253 | 2.7738 | 7.1543 | 38.77 | 2.39 | 3.59 |
| Promedio | 7.0 | 0.0255 | 2.8842 | 7.2203 | 39.94(99) | 2.40 | 3.60 |
| Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+δ} | 7.5 | 0.0268 | 3.1050 | 7.6538 | 40.57 | 2.41 | 3.58 |
| 350.152 g/mol | 7.9 | 0.0276 | 3.2706 | 7.8823 | 41.49 | 2.41 | 3.58 |
| | 7.3 | 0.0254 | 3.0222 | 7.2540 | 41.66 | 2.42 | 3.58 |
| Promedio | 7.6 | 0.0266 | 3.1326 | 7.5967 | 41.24(58) | 2.41 | 3.58 |

A continuación se da un ejemplo de cálculo para conocer la concentración de Ni³⁺.

Los cálculos se hicieron con base a las siguientes ecuaciones, las cuales ya habían sido planteadas anteriormente (37) y (38):



$$3.0 \text{ mL} \times \frac{0.00414 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}}{100.0 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6.21 \times 10^{-6} \text{ mol I}_2$$

$$6.21 \times 10^{-6} \text{ mol I}_2 \times \frac{2 \text{ mol Ni}^{2+}}{1 \text{ mol I}_2} = 1.242 \times 10^{-5} \text{ mol Ni}^{2+}$$

Esto fue la cantidad de mol de *Ni³⁺ presente en la muestra, generada por la reacción de reducción:

$$1.242 \times 10^{-5} \text{ mol Ni}^{2+} \times \frac{2 \text{ mol Ni}^{3+}}{2 \text{ mol Ni}^{2+}} = 1.242 \times 10^{-5} \text{ mol Ni}^{3+}$$

Para conocer el %Ni³⁺ en la muestra, se consideró que δ era igual a 0, para así tomar el contenido nominal de níquel en cada composición (Ni total), conociendo su masa molar y la masa utilizada de cada compuesto.

Ejemplo para Gd_{1.25}Sr_{0.75}NiO₄ (384.9835 g/mol), sabiendo que se pesaron 0.0252 g.

$$0.0252 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{384.9835 \text{ g}} = 6.5457 \times 10^{-5} \text{ mol Ni (total)}$$

$$\% \text{Ni}^{3+} = \frac{\text{mol Ni}^{3+}}{\text{mol Ni total}} \times 100 \quad (49)$$

$$\%Ni^{3+} = \frac{1.242 \times 10^{-5} \text{ mol}}{6.5457 \times 10^{-5} \text{ mol Ni total}} \times 100 = 18.97\%$$

El estado de oxidación del níquel se obtuvo suponiendo la existencia de sólo dos estados de oxidación del níquel, Ni(II) y Ni(III) (Tavizón Alvarado, 1991).

$$V = 2\epsilon Ni^{2+} + 3\epsilon Ni^{3+} \quad (50)$$

$$V = 2(1 - 0.1897) + 3(0.1897) = 2.1897$$

Donde ϵNi^{3+} y ϵNi^{2+} son las fracciones atómicas de Ni(III) y Ni(II) respectivamente. Por último, ya conocida la cantidad de Ni(II) y Ni(III), se determinó la estequiometría de oxígeno, utilizando la siguiente ecuación.

$$4 \mp \delta = \frac{3}{2} (G + \epsilon Ni^{3+}) + (S + \epsilon Ni^{2+}) \quad (51)$$

G y S representan los subíndices de gadolinio y estroncio en la fórmula para cada valor de x .

Siguiendo con el mismo ejemplo para $x = 0.75$ (primera titulación)

$$4 \mp \delta = \frac{3}{2} [(1.25 + 0.1897) + (0.75 + (1 - 0.1897))] = 3.719870934$$

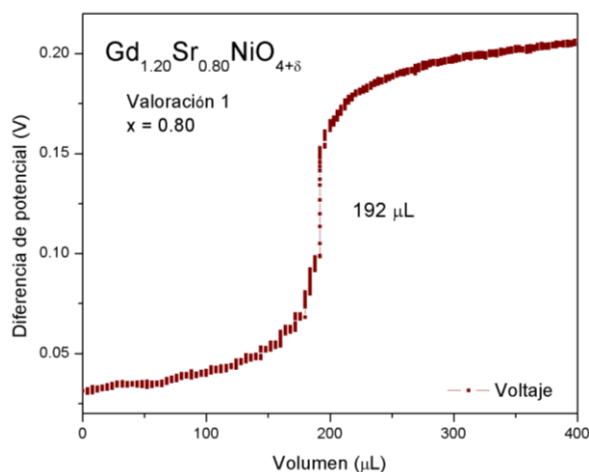
Estos datos serán retomados para realizar un análisis conjunto de las tres técnicas utilizadas para determinación de Ni^{3+} .

Potenciometria (técnica electroquímica)

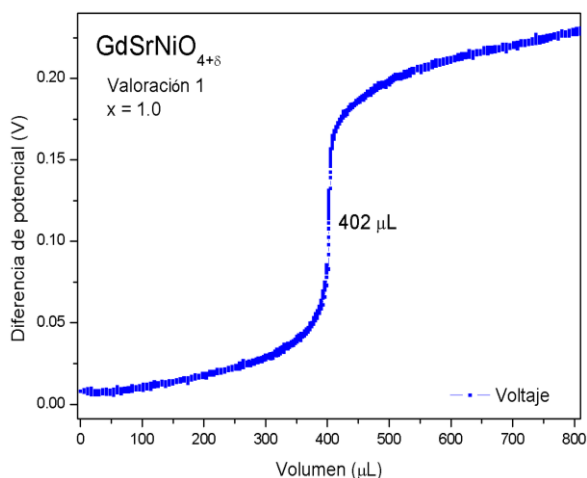
Este estudio se hizo con el objetivo de tener una mayor confiabilidad del contenido de Ni^{3+} , no por subestimar el análisis de valoración por formación de complejos (yodometría) pero si para tener una mayor confiabilidad en la tendencia de producción de níquel trivalente que se observa.

Esta técnica también se aplicó por triplicado, con las mismas consideraciones que la yodometría; sin embargo, la potenciometría se realizó con volúmenes del orden de los microlitros y los cambios en la diferencia de potencial que conlleva la reacción de formación de yodo se registraron de manera computarizada, lo cual, en principio, da lugar a un mayor nivel de confiabilidad y sensibilidad.

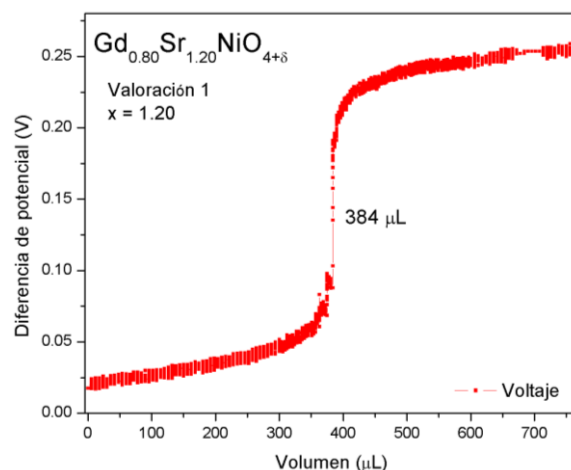
En seguida se muestran las gráficas obtenidas de la potenciometría (gráfica 6, 7 y 8), se mostrará sólo una de cada compuesto estudiado por esta técnica. El resto de las gráficas se agregan en el anexo de este trabajo para su consulta. Además, la tabla 7 recolecta los datos de los análisis potenciométricos realizados.



Gráfica 6. Titulación potenciométrica del sistema $Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia.



Gráfica 7. Titulación potenciométrica del sistema $GdSrNiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia.



Gráfica 8. Titulación potenciométrica del sistema $Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$, con el 100% de exceso y se observa el punto de equivalencia.

Para determinar el contenido de Ni(III), el número de oxidación del níquel y el contenido de oxígeno en cada compuesto, se realizaron los mismo cálculos que en la yodometría, tomando en cuenta que el punto de equivalencia en la gráficas potenciométricas es el volumen gastado de tiosulfato de sodio.

Tabla 7. Resultados de titulación potenciométrica, utilizando tiosulfato de sodio como reactivo valorante.

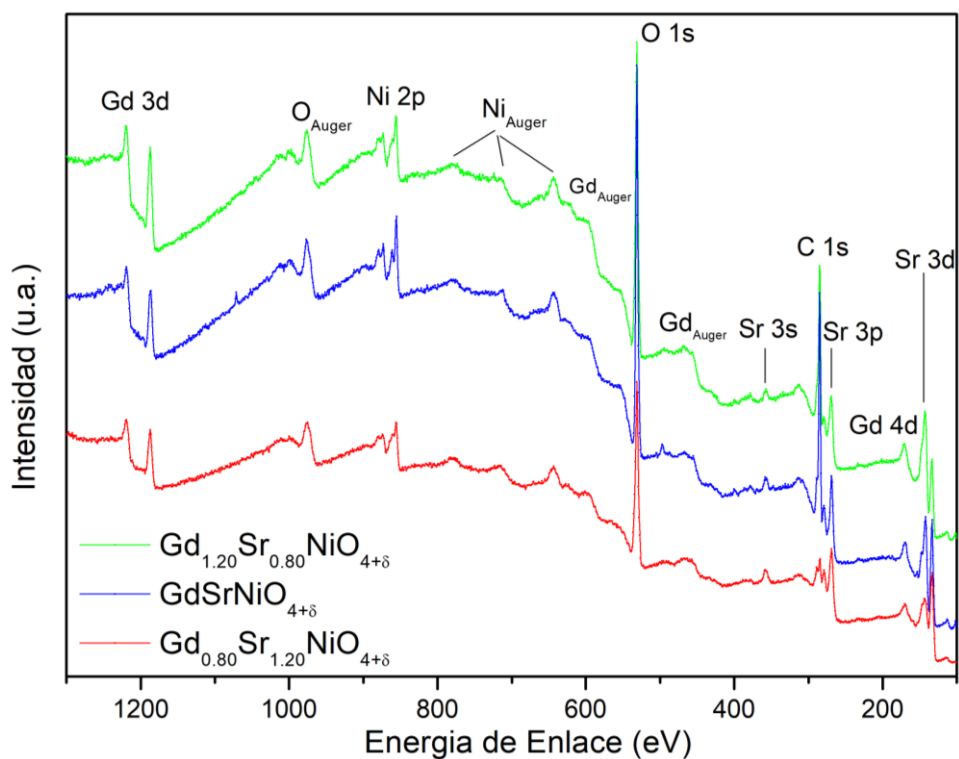
| [Na ₂ S ₂ O ₃] 0.0248 M | μL (S ₂ O ₃) ²⁻ | masa muestra (g) | mol Ni ³⁺ (x10 ⁻⁶) | mol Ni total (x10 ⁻⁵) | %Ni ³⁺ | Estado de ox. de Ni | Estequiometría de Oxígeno |
|--|--|---------------------|--|--------------------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------|
| Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+δ} | 192 | 0.0073 | 4.7616 | 1.9135 | 24.88 | 2.25 | 3.72 |
| 381.502 g/mol | 194 | 0.0074 | 4.8112 | 1.9397 | 24.80 | 2.25 | 3.72 |
| | 192 | 0.0073 | 4.7616 | 1.9135 | 24.88 | 2.25 | 3.72 |
| | 193 | 0.0073 | 4.7781 | 1.9222 | 24.86(05) | 2.25 | 3.72 |
| | | | | | | | |
| GdSrNiO_{4+δ} | 402 | 0.0084 | 9.9696 | 2.2853 | 43.62 | 2.44 | 3.72 |
| 367.559 g/mol | 330 | 0.0070 | 8.1840 | 1.9045 | 42.97 | 2.43 | 3.71 |
| | 354 | 0.0076 | 8.7792 | 2.0677 | 42.46 | 2.42 | 3.71 |
| | 362 | 0.0077 | 8.9776 | 2.0858 | 43.02(58) | 2.43 | 3.72 |
| | | | | | | | |
| Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+δ} | 384 | 0.0076 | 9.5232 | 2.1491 | 44.31 | 2.44 | 3.62 |
| 353.633 g/mol | 345 | 0.0069 | 8.5560 | 1.9512 | 43.85 | 2.44 | 3.62 |
| | 370 | 0.0074 | 9.1760 | 2.0926 | 43.85 | 2.44 | 3.62 |
| | 366 | 0.0073 | 9.0851 | 2.0643 | 44.00(26) | 2.44 | 3.62 |

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (técnica espectroscópica)

XPS es una técnica que utiliza la fotoionización y el análisis de la distribución de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos en una superficie; la cual puede ser convertida en energía de enlace mediante la función de trabajo fotoeléctrica, para estudiar la composición elemental y estado electrónico de los iones componentes de un sistema en ésta, para más detalles de la técnica se puede revisar el anexo de este trabajo.

Las mediciones se llevaron a cabo en cámaras de alto vacío, evitando así en la medida de lo posible la oxidación del material y previo a su medición las muestras fueron erosionadas para eliminar el CO₂ adsorbido en la superficie.

Los espectros del barrido total de XPS para las muestras de Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 se presentan en la gráfica 9, en donde se puede observar la presencia de las señales correspondientes a la energía de enlace (BE) de los orbitales atómicos de los átomos que constituyen la fase, gadolinio, níquel, estroncio y oxígeno, además de los orbitales de carbono, los cuales son útiles para calibrar los espectros en 285.00 eV.



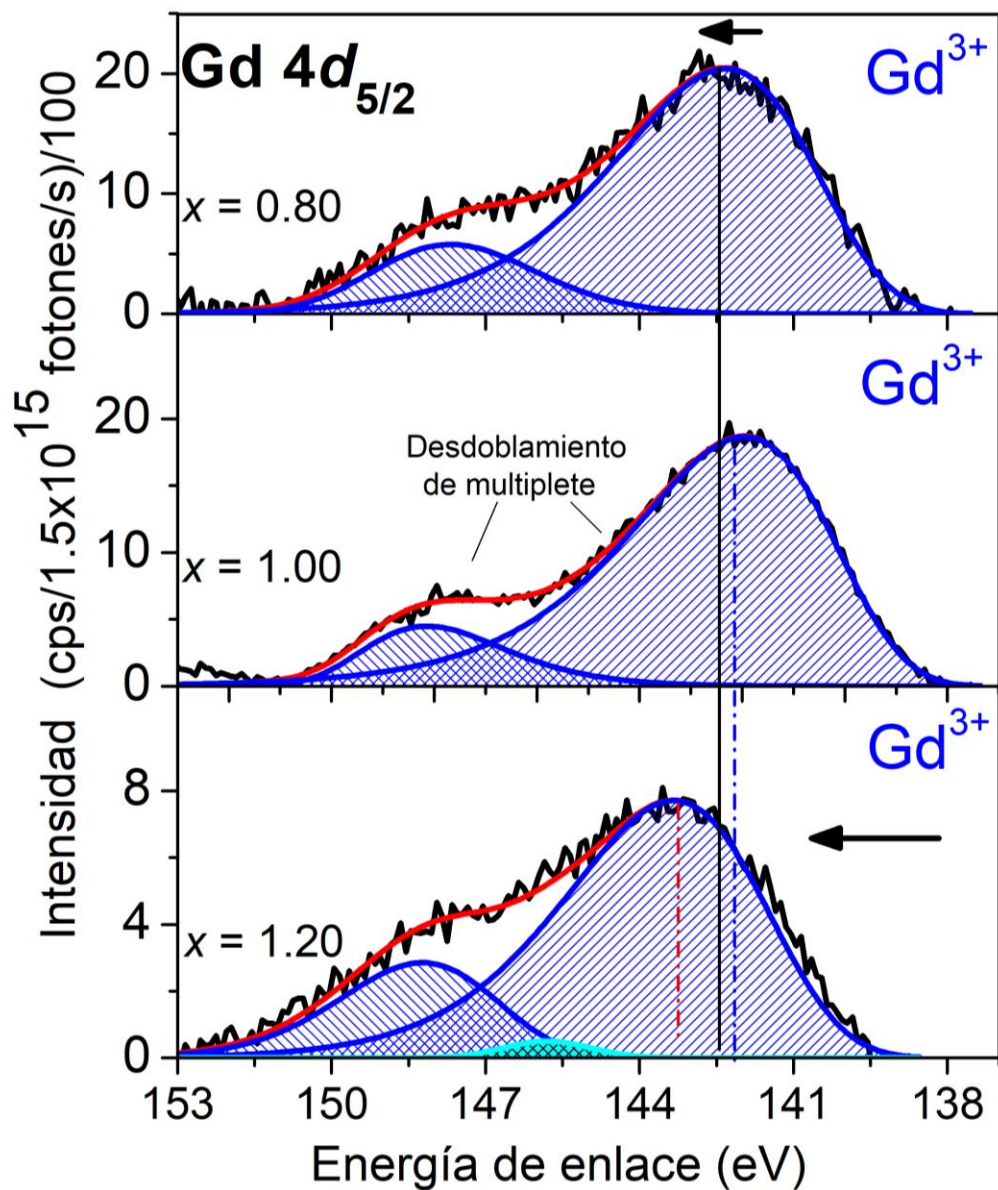
Gráfica 9. Barrido de fotoelectrones de los compuestos con estequiometría $x = 0.80, 1,0$ y 1.20 .

Con el objetivo de estudiar mejor el entorno químico de cada uno de los elementos en el sistema, se realizaron mediciones de XPS de alta resolución en los orbitales Gd $4d$, Sr $3d$, Ni $2p$ y O $1s$, las cuales son mostradas en las gráficas 10, 11, 12 y 13 respectivamente.

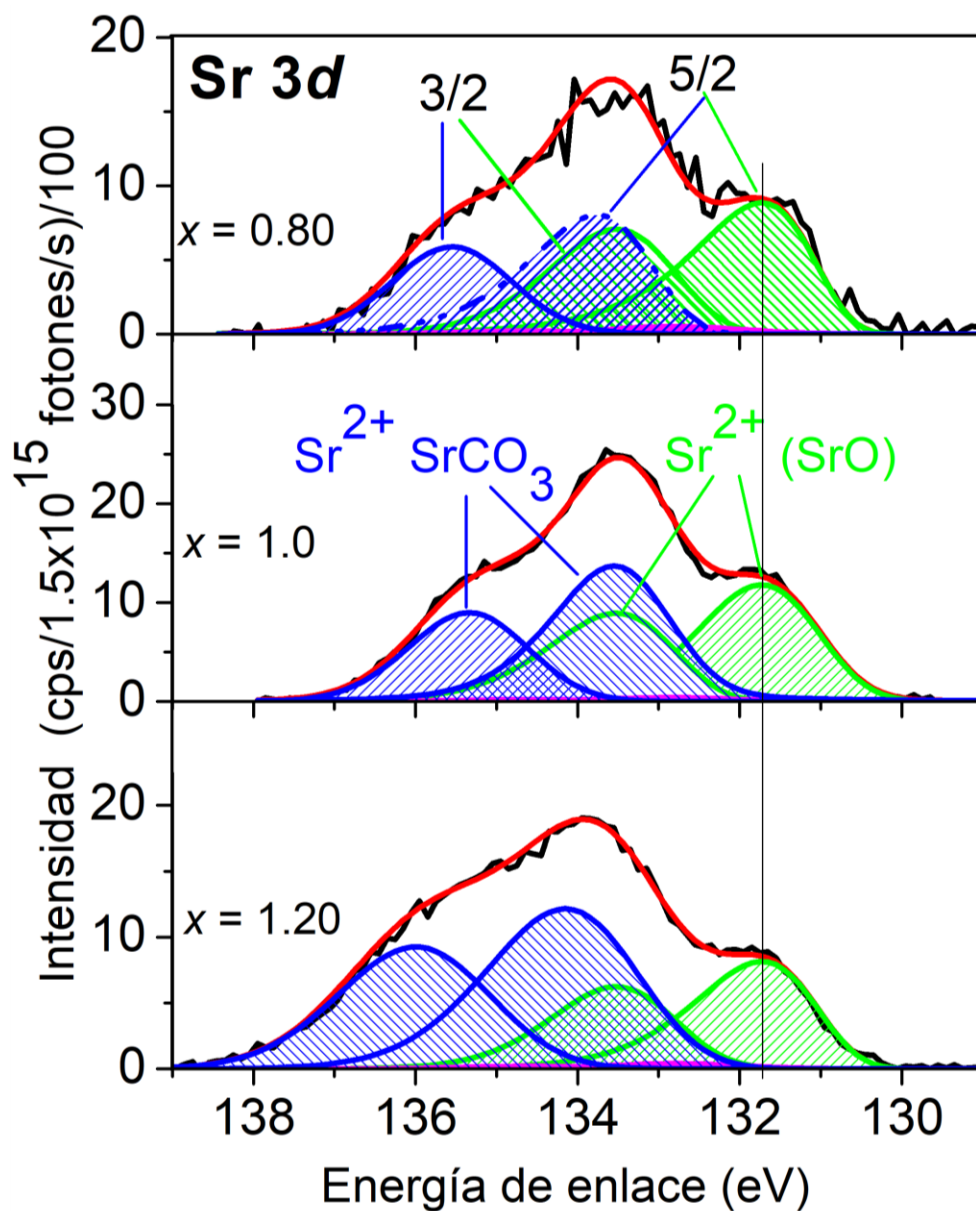
Los espectros de alta resolución son útiles para la identificación de los elementos químicos presentes, debido a que el corrimiento químico de la energía se debe a la oxidación o reducción del tipo de átomo con respecto al mismo átomo en estado neutro, sin embargo, no es el único factor, este corrimiento también puede deberse a un cambio en el ambiente químico del elemento que sea importante y modifique la energía cinética de los fotoelectrones.

Si el elemento que se está estudiando se ha oxidado (cedido electrones), la energía de enlace será mayor con respecto a los orbitales del átomo en estado neutro y, al contrario, si el elemento se ha reducido (ganado electrones), entonces se observará un corrimiento a menores valores de energía de enlace en el espectro de fotoelectrones de rayos X.

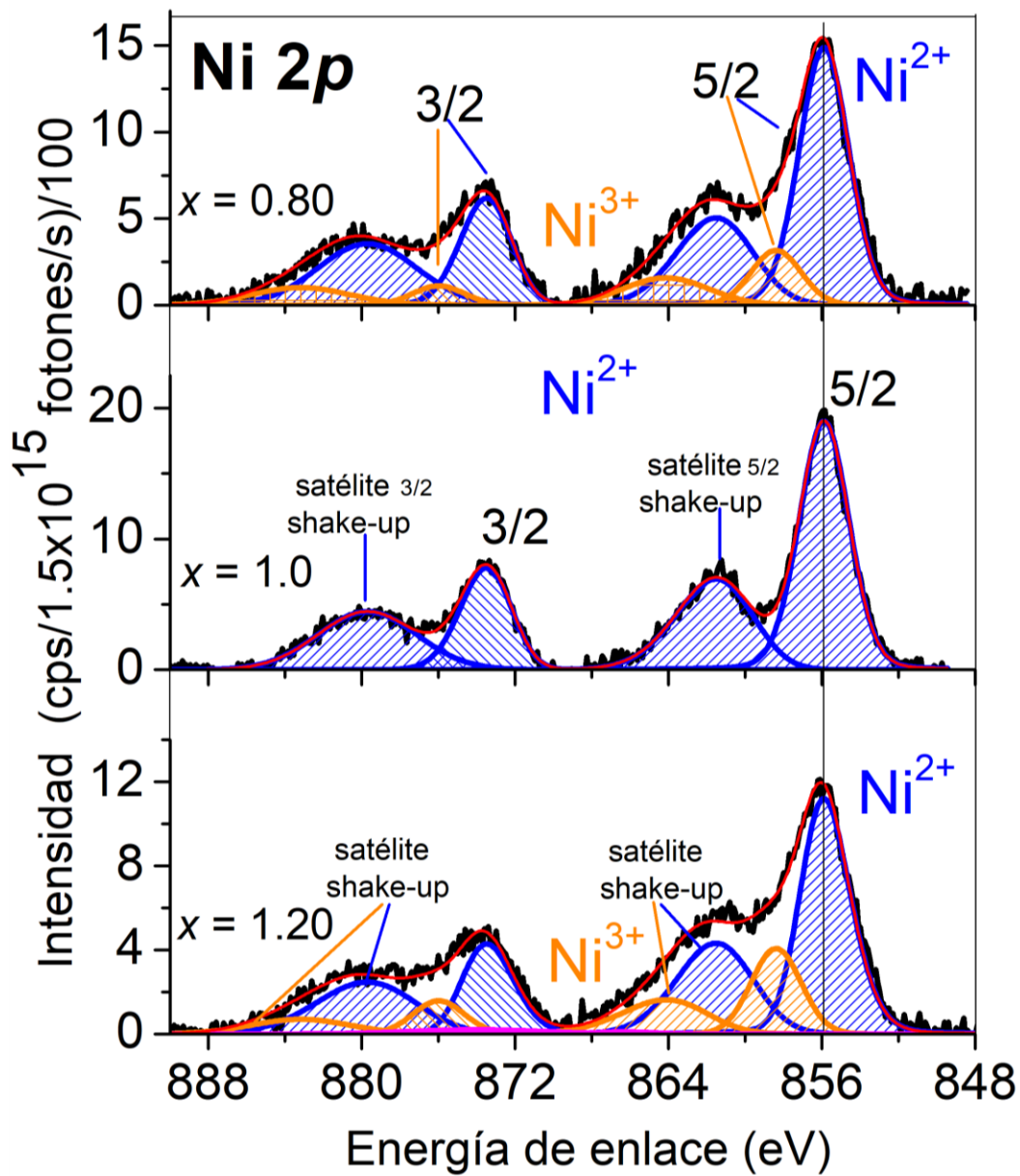
En la tabla 8, se muestran los valores energías de enlace (eV) de la contribución orbital principal de los elementos en los compuestos. De igual manera se tabula el contenido relativo de cada elemento en cada uno de los compuestos.



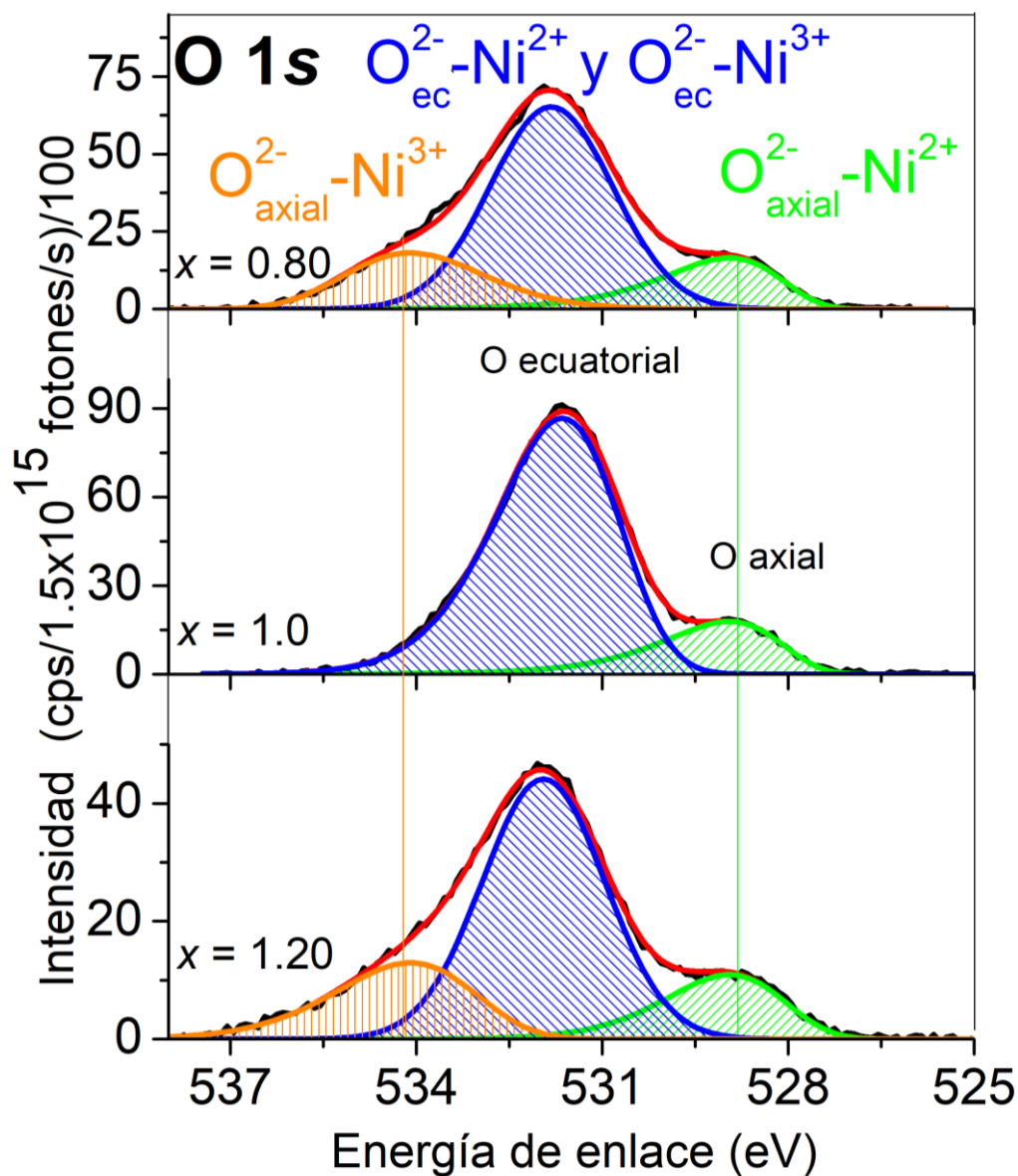
Gráfica 10. Espectros XPS de alta resolución del orbital Gd 4d_{5/2}. Los espectros corresponden a los sistemas con x= 0.80, 1.0 y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar el desdoblamiento múltiple característico de lantánidos.



Gráfica 11. Espectros XPS de alta resolución del orbital Sr 3d, en donde aparece el desdoblamiento del orbital en $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de menor a mayor energía (verde). Los espectros corresponden a los sistemas con $x = 0.80, 1.0$ y 1.20 de arriba hacia abajo. Las señales azules corresponden al desdoblamiento del orbital del estroncio en carbonato de estroncio.



Gráfica 12. Espectros XPS de alta resolución del orbital Ni 2p, en donde aparece el desdoblamiento del orbital en $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de menor a mayor energía, con sus respectivas señales de satélites. Se observa claramente las simulaciones de dos especies de níquel presentes en la muestra, Ni²⁺ (azul) y Ni³⁺ (anaranjado). Los espectros corresponden a los sistemas con x= 0.80, 1.0 y 1.20 de arriba hacia abajo.



Gráfica 13. Espectros XPS de alta resolución del orbital O 1s. Los espectros corresponden a los sistemas con $x=0.80$, 1.0 y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar la presencia de diferentes ambientes químicos para el oxígeno. Espectros XPS de alta resolución del orbital O 1s. Los espectros corresponden a los sistemas con $x=0.80$, 1.0 y 1.20 de arriba hacia abajo. Se puede observar la presencia de diferentes ambientes químicos para el oxígeno.

Tabla 8. Relación en el contenido de níquel(II), níquel(III) y estequiometría de oxígeno en los compuestos estudiados por XPS y energía de enlace de la contribución principal del orbital Gd 4d, Sr 3d, Ni 2p_{3/2}, y O 1s.

| Composición (x) Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} | Bondad del ajuste | | Gd ³⁺ | Sr ²⁺ | Ni | | O ²⁻ | Estado de oxidación de níquel | Estequiometría de oxígeno |
|--|-------------------|----------------|-------------------|---|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | ion | χ ² | | 3d _{5/2} | Ni ²⁺ | Ni ³⁺ | | | |
| | | | 3d _{3/2} | Porcentaje de especies químicas % (*Binding Energy [eV]) | | | | | |
| 0.80 | Gd | 1.5 | 100 (143.33)* | 64.3 (131.73)* | 80.4 (855.89)* | 19.6 (858.39)* | 63.0 (531.95)* | 2.20 | 3.70 |
| | Sr | 1.9 | | 35.7 (134.15)* | | | 15.5 (528.95)* | | |
| | Ni | 1.9 | | | | | 21.5 (534.10)* | | |
| | O | 1.4 | | | | | | | |
| 1.0 | Gd | 1.3 | 100 (141.95)* | 52.8 (131.73)* | 100.0 (855.89)* | 0.0 | 83.0 (531.95)* | 2.00 | 3.50 |
| | Sr | 1.5 | | 47.2 (133.55)* | | | 17.0 (528.95)* | | |
| | Ni | 1.2 | | | | | | | |
| | O | 1.1 | | | | | | | |
| 1.20 | Gd | 1.4 | 100 (142.33)* | 45.6 (131.73)* | 72.5 (855.89)* | 27.5 (858.39)* | 63.4 (531.82)* | 2.28 | 3.54 |
| | Sr | 1.3 | | 54.4 (133.76)* | | | 16.4 (528.95)* | | |
| | Ni | 1.6 | | | | | 20.2 (534.10)* | | |
| | O | 1.7 | | | | | | | |

La identificación de los orbitales se realizó utilizando el programa SDP v.4 (Spectral Data Processor) (SDP, 2004), con una incertidumbre de ± 0.5 eV.

Utilizando los factores de sensibilidad de cada elemento y el área bajo la curva relativa de las deconvoluciones de cada ion, fue posible conocer la concentración relativa de cada elemento presente en las muestras estudiadas, sin embargo, es importante mencionar que este estudio se basó en la caracterización elemental del contenido de níquel, pues anteriormente con estudios químicos (titulación yodométrica) y potenciométricos, ya se había demostrado la presencia de níquel(II) y níquel(III) en los sistemas de estudio, por lo que las señales de simulación en este estudio, nos lo confirman. En la tabla 8, se muestran los resultados después de analizar los espectros XPS obtenidos. Sin embargo, es importante aclarar que debido a que XPS es una técnica de superficie y aunque los experimentos se realizaron en alto vacío, siempre habrá una incertidumbre en la concentración del oxígeno asociada a la oxidación de las muestras.

En la gráfica 10, se expone la deconvolución del orbital 4d_{5/2} del gadolinio, se puede observar que existe un corrimiento a mayor energía de enlace en los compuestos donde la relación Gd:Sr no es 1:1, este hecho sugiere una modificación en el ambiente químico debido a la presencia de distinta concentración de estos átomos en la estructura.

Para todos los espectros se puede observar la señal de desdoblamiento por intercambio (*multiplet splitting*) a mayor energía (eV). Este fenómeno es característico en los lantánidos, el cual se asocia a la ionización de un subnivel con el mismo número cuántico principal que el nivel externo abierto del catión metálico. Así, para los lantánidos el orbital $4p$ y $4d$ pueden tener *multiplet splitting* del acoplamiento con $4f$. Como resultado, es posible distinguir los estados de oxidación de los lantánidos de sus desdoblamientos múltiples (Bagus *et al.*, 2016).

En el espectro de alta definición del estroncio, gráfica 11, se pueden observar a través de las deconvoluciones, los desdoblamientos del orbital $3d$ de Sr^{2+} en SrO , correspondientes a 131.73 eV y 133.5 eV para $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ respectivamente. Sin embargo, también aparecen a mayor energía los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ correspondientes al estroncio pero un ambiente químico diferente, lo cual sugiere la presencia de SrCO_3 , esto es totalmente justificable, pues el óxido de estroncio se carbonata de inmediato y recordemos que XPS es un estudio que se realiza en la superficie del material que es donde se forma el carbonato de estroncio, este compuesto no es visualizado en XRD debido a que esta técnica se realiza en el bulto del material.

En la gráfica 12, se presentan los espectros de alta definición para Ni $2p$, así como la deconvolución. Se observa el desdoblamiento del orbital en $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$; con sus respectivos satélites “*shake-up*” característicos, a menor y mayor energía respectivamente pero a la misma energía para los tres compuestos (curvas azules). De igual manera se muestra que para los compuestos que no tienen la relación Gd: Sr igual a 1:1, hay presencia de orbitales con una mayor energía (curvas anaranjadas), esto sugiere la presencia de níquel con diferente estado de oxidación, por lo que de acuerdo a los estudios ya señalados anteriormente (titulación y potenciometría), se confirma la presencia de Ni^{3+} en al menos dos sistemas estudiados en este trabajo por esta técnica.

Por último, en las deconvoluciones realizadas los espectros XPS de alta definición para el O $1s$, gráfica 13, muestran tres diferentes ambientes químicos para el oxígeno. Según la estructura cristalina de la fase K_2NiO_4 , este elemento se encuentra en dos posiciones de Wyckoff distintas, dentro un octaedro NiO_6 se tienen 4 entornos Ni-O ecuatoriales y 2 entornos de Ni-O axiales, por lo que se sugiere que el orbital $1s$ de mayor área bajo la curva (azul) corresponda a los átomos de oxígeno en el plano ab , y el orbital de menor energía (verde) corresponderá a los átomos de oxígeno en el eje c , esto puede corroborarse si nos fijamos en la gráfica 12, pues los enlaces Ni-O ecuatoriales tienen una menor longitud que los enlaces Ni-O axiales, lo que conlleva a una mayor energía de enlace. Sin embargo, en los espectros para $x = 0.80$ y 1.20 , que pertenecen a los compuestos en donde hay presencia de Ni^{3+} , se puede observar la presencia de otro entorno químico a mayor energía de enlace, este orbital surge debido a los enlaces Ni^{3+} -O axial. El hecho de que su energía de enlace sea mayor es debido a que el radio de Ni^{3+} es menor que el de Ni^{2+} y por lo tanto el oxígeno estará más cercano al átomo de níquel trivalente. Los enlaces Ni^{3+} -O ecuatoriales, dan la misma señal que los Ni^{2+} -O

ecuatoriales, pues de igual manera, en la gráfica 5 podemos ver que, para todos los compuestos, esta distancia es casi constante.

Resumen del estudio de formación de Ni(III) en las muestras

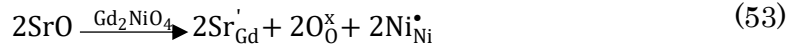
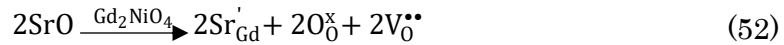
En la tabla 9, se muestran los resultados del contenido de Ni³⁺ en las muestras obtenidos por diferentes técnicas y, como se mostró anteriormente, un cálculo sencillo de la estequiometría del oxígeno.

Tabla 9. Resumen del estudio por diferentes métodos de la formación de Ni(III) en las muestras y de la extrapolación para conocer la estequiometría del oxígeno.

| Gd _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} (x) | Yodometría | | | Potenciometría | | | XPS | | |
|---|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | %Ni ²⁺ | %Ni ³⁺ | O _{4+δ} | %Ni ²⁺ | %Ni ³⁺ | O _{4+δ} | %Ni ²⁺ | %Ni ³⁺ | O _{4+δ} |
| 0.75 | 80.66 | 19.34 | 3.72 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 0.80 | 75.06 | 24.95 | 3.72 | 75.14 | 24.86 | 3.72 | 80.40 | 19.60 | 3.70 |
| 0.90 | 73.00 | 27.00 | 3.68 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 1.0 | 67.50 | 32.50 | 3.66 | 56.98 | 43.02 | 3.72 | 100 | 0 | 3.50 |
| 1.10 | 61.16 | 38.84 | 3.79 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 1.20 | 60.06 | 39.94 | 3.60 | 56.00 | 44.00 | 3.62 | 72.50 | 27.5 | 3.54 |
| 1.25 | 58.76 | 41.24 | 3.58 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

Como conclusión, se puede decir, de manera general, que, a mayor contenido de estroncio en la estructura, mayor es la transformación a níquel(III) y menor la estequiometría del oxígeno. Al analizar los resultados, se debe tener en cuenta que XPS es una técnica que se realiza en la superficie del material y la yodometría y potenciometría, son estudios del bulto del sistema. Una cosa importante que se ha observado a través de cada una de las técnicas de bulto, es que el incremento en el contenido de Sr, implica, por un lado, la mayor presencia de Ni³⁺; por otro lado, la presencia de dos tipos de ambientes químicos del oxígeno que se han asociado con las diferentes distancias axiales y ecuatoriales con Ni²⁺ y con Ni³⁺. En el caso de la técnica de XPS, nos resulta completamente inesperado que no se aprecie el contenido de Ni³⁺ en la muestra GdSrNiO_{4+δ}. Esta observación implicaría que la descompensación de carga, al sustituir Sr²⁺ por Gd³⁺, repercute totalmente en las vacancias de oxígeno. Debe mencionarse, sin embargo, que no se ha realizado un estudio exhaustivo en el que se modifique la profundidad del devastado de la muestra, lo que quizás podría arrojar otros resultados que aquellos que ahora tenemos, y que serían asociados estrictamente a la superficie de la muestra. La posible conciliación de esta observación, viene del hecho de que, en una superficie no pasivada, los “dangling bonds” sean preferentemente cargados hacia los oxígenos del níquel y que sea esa la razón por la que no haga falta que en la superficie Ni³⁺ sea formado para satisfacer la condición de electroneutralidad.

Es importante tener en cuenta que al introducir estroncio a la estructura, pueden ocurrir las siguientes dos situaciones:



También debe considerarse que no se realizó un trabajo donde se pudiera tener un preciso control de los defectos de oxígeno, ya que éste no era el objetivo principal de esta tesis. Además, no es del alcance de este trabajo, conocer la termodinámica y cinética de los equilibrios 52 y 53.

Factor de tolerancia de Goldschmidt

Con la cantidad estequiométrica de níquel(II), níquel(III) y oxígeno, es posible hacer uso de la ecuación de Goldschmidt para predecir teóricamente qué tan estable será la estructura formada.

El factor de tolerancia de Goldschmidt, ya se ha planteado en la ecuación 1, y en el caso de la estructura tipo K_2NiF_4 , ésta es mucho más rígida que la estructura simple ABO_3 , y son necesarias mayores desviaciones de la idealidad para observar variaciones del ángulo Ni-O-Ni. Este comportamiento está causado por la presencia de bloques con estructura tipo cloruro de sodio que proporciona una rigidez a los bloques de octaedros, dificultando la rotación de éstos (Andújar Sánchez, 2002). Sin embargo, se tienen las siguientes observaciones según el valor de t :

- Cuando $0.88 < t < 1$, aparece la estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 , con grupo espacial $I4/mmm$, manteniéndose el ángulo de enlace Ni-O-Ni = 180° . En ella se ha producido una distorsión del entorno octaédrico $[\text{BO}_6]$ hacia un entorno tetragonal, disminuyendo la distancia de enlace $B-O_{\text{ecuatorial}}$ (enlaces en el plano ab) y aumentando la distancia de enlace $B-O_{\text{axial}}$ (enlace en la dirección c).
- Para $0.865 < t < 0.88$, se produce una rotación cooperativa de los octaedros en la dirección $[110]$ dando lugar a una celda ortorrómbica, con ángulo de enlace Ni-O-Ni $\neq 180^\circ$.
- Cuando $0.83 < t < 0.865$, se crea una nueva estructura tetragonal conocida como estructura tetragonal T que está formada por una estructura cuadrada de los iones (BO_2) separada por bloques con estructura tipo cloruro de sodio (A_2O_2) .

$$t = \frac{\left(R_{\left(\frac{z-x}{2}\right)Gd^{3+}} + R_{\frac{x}{2}Sr^{2+}} \right) + R_{\frac{z}{4}O^{2-}}}{\sqrt{2} \left(R_{(1-y)Ni^{2+}} + R_{yNi^{3+}} \right) + R_{\frac{z}{4}O^{2-}}} \quad (54)$$

Donde $R_{Gd^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$ con número de coordinación (NC) 9, $R_{Sr^{2+}} = 1.28 \text{ \AA}$ con NC de 9, $R_{Ni^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$, $R_{Ni^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ con NC de 6 y por último $R_{O^{2-}} = 1.35 \text{ \AA}$ con NC=2 (R.D.Shannon and C.T.Prewitt, 1968), x es la cantidad de estroncio en cada sistemas, y z la estequiometría formada de níquel(III) y z la estequiometría de oxígeno.

Los valores obtenidos del factor de tolerancia por la ecuación (54) son enlistados en la tabla 10.

Tabla 10. Factor de tolerancia de Goldschmidt para las diferentes estequiometrías en el sistema $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.

| $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ | Factor de tolerancia | | |
|------------------------------|----------------------|----------------|------|
| | Yodometría | Potenciometría | XPS |
| x | t | t | t |
| 0.75 | 0.87 | ---- | ---- |
| 0.80 | 0.88 | 0.88 | 0.87 |
| 0.90 | 0.88 | ---- | ---- |
| 1.00 | 0.89 | 0.82 | 0.88 |
| 1.10 | 0.90 | ---- | ---- |
| 1.20 | 0.91 | 0.91 | 0.90 |
| 1.25 | 0.91 | ---- | ---- |

En la tabla 10, se puede observar que la perovskita laminar se va a formar, y que para todas sus composiciones tendrá una distorsión tetragonal del tipo K_2NiF_4 con grupo espacial $I4/mmm$, como ya se había establecido al realizar los refinamientos, pues casi todos los valores del factor de tolerancia se encuentran prácticamente en el intervalo $0.88 < t < 1$. Además se corroboró la disminución de la distancia de enlace $B-O_{\text{ecuatorial}}$ y el aumento de la distancia de enlace $B-O_{\text{axial}}$ (Andújar Sánchez, 2002) con la gráfica 5.

No debería preocuparnos el hecho de que no todos los valores se encuentre en este intervalo, pues es una ecuación puramente geométrica, en la que no se contemplan contribuciones asociadas con la estructura electrónica de los átomos y las posibles distorsiones que puedan surgir de las mismas.

Se puede analizar que el factor de tolerancia aumenta con la concentración de estroncio, y esto se esperaba, pues el radio iónico de éste es mayor que el de gadolinio, por lo que

en este tratamiento, el Sr^{2+} contribuiría para darle estabilidad a la celda de la perovskita, sin embargo, este hecho se ve afectado por más factores que son difíciles de controlar, algunas suposiciones son:

- La celda es dopada en posición A , con un catión de menor valencia, de Gd^{3+} a Sr^{2+} , de esta manera se podría deducir rápidamente que por cada catión de estroncio que se introduzca a la red, se puede formar un catión de Ni^{3+} (que en el caso de $x = 0$ sólo se tiene Ni^{2+}) para compensar la carga, lo cual induce a una mezcla de número de oxidación en los cationes que hacen los octaedros, por un lado Ni^{2+} y por otro Ni^{3+} . Lo anterior sin considerar la muy probable presencia de sitios vacantes de oxígeno, asociadas con la introducción de un catión aliovalente, como Sr^{2+} .
- De igual manera existe la posibilidad de que en lugar de Ni^{3+} , a través de un δ , se genere la no estequiometría del oxígeno por la presencia de defectos para estabilizar la celda, en lo referente al balance de cargas iónicas.

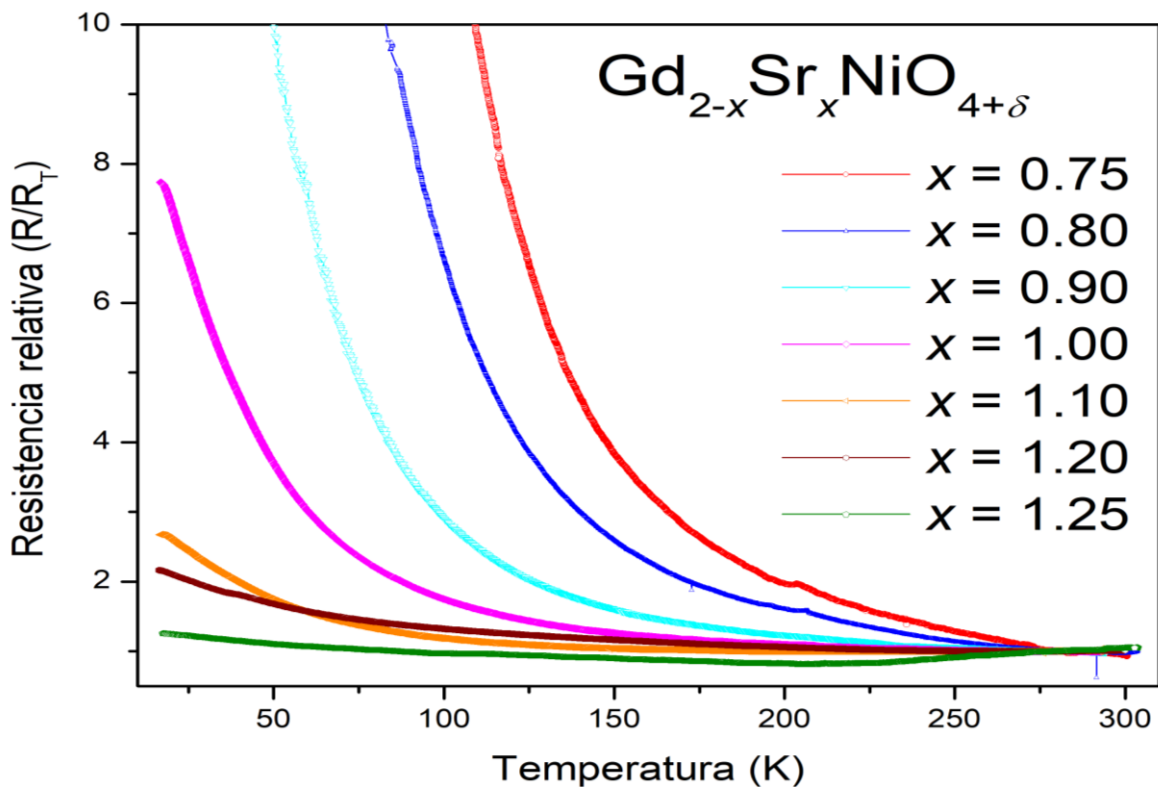
Tomando en cuenta estos supuestos, se puede considerar el factor de tolerancia sólo para conocer el intervalo de composición en el que se podría formar la estructura de perovskita, pero no se podría estar en la condición de anticipar un tipo de distorsión estructural en el sistema.

TRANSPORTE ELÉCTRICO

- Resistencia eléctrica

En este apartado se tratarán los resultados obtenidos de las mediciones eléctricas por la técnica de 4 puntas, realizadas para cada uno de los compuestos.

Al graficar el comportamiento eléctrico de los sistemas con diferente estequiometría, en términos de resistencia relativa o normalizada en función de la temperatura en el intervalo de 15 a 300 K, gráfica 14, podemos observar que el valor neto de la resistencia disminuye conforme se incrementa la concentración de estroncio. En los compuestos con concentración de estroncio 1.10 y 1.20 se puede observar un cruce en las curvas RT, lo cual parece atribuible a malas medidas experimentales, pues a bajas temperaturas se sigue observado la tendencia.



Gráfica 14. Comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para sistemas compuestos de la fase $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$.

Energía de activación para un proceso del tipo Arrhenius

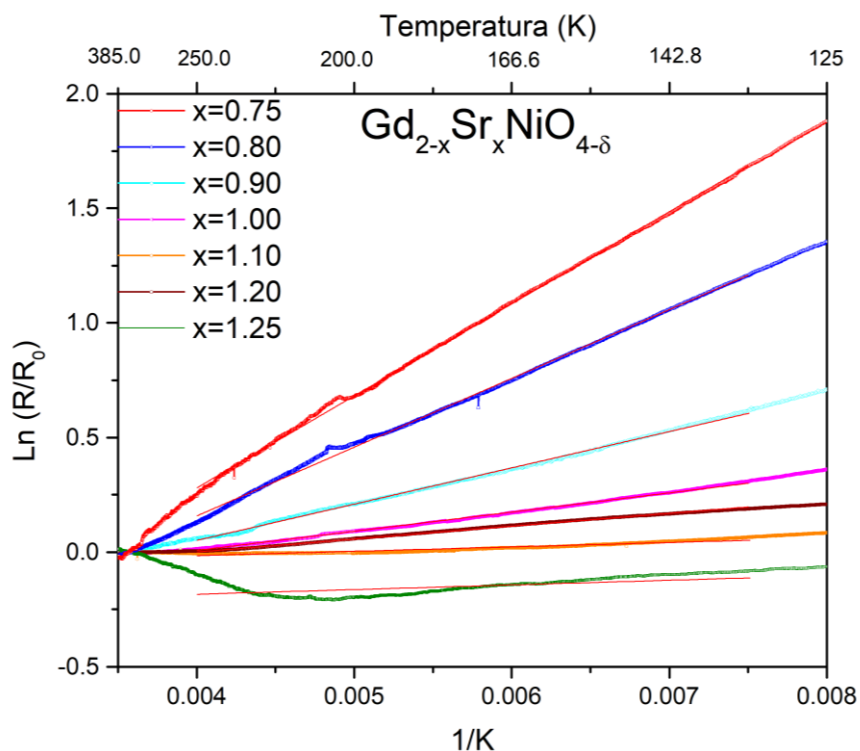
Si observamos la forma que sigue la resistencia eléctrica en todos los compuestos, es inmediato pensar en sistemas semiconductores con una energía de activación tipo Arrhenius, térmicamente activado, en donde al disminuir la temperatura, la resistividad incrementa como una función exponencial de la temperatura.

En este modelo, mejor conocido en los procesos de cinética química, se establece la siguiente variación de la resistencia respecto a la temperatura (ec. (41)):

$$\ln \frac{R}{R_T} = -\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Esta ecuación se utilizará en el ámbito eléctrico, con la consideración de que E_a representa la energía de activación necesaria que da lugar a la conducción, y en este caso sería indicativo de la presencia de una brecha que separa a los portadores de carga de un estado de localización electrónica (banda de valencia) de los estados de conducción y que estos estados son accesibles por medio de excitación térmica. En este modelo, la conducción siempre ocurre a través de los sitios vecinos, y por lo tanto, el intervalo de saltos y la energía de activación son independientes de la temperatura. Sin embargo, es posible aplicarlo para describir la dependencia de la temperatura con la conducción por concentración de portadores de carga (Han, Davis and Nino, 2014).

Al realizar el ajuste de la ecuación de Arrhenius (gráfica 15) en el intervalo de altas temperaturas, se obtiene el valor de la energía de activación (tabla 11) para cada uno de los compuestos.



Gráfica 15. Ajuste tipo Arrhenius en el intervalo de altas temperaturas para la fase $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ con diferentes concentraciones de estroncio (x).

Tabla 11. Valores obtenidos del análisis lineal tipo Arrhenius en función de la temperatura.

| $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ | Pendiente de ajuste = $m = Ea/R$ | Ea (meV) |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| $x = 0.75$ | 401.6751 | 34.614 |
| $x = 0.8$ | 300.1861 | 25.868 |
| $x = 0.9$ | 158.2556 | 13.630 |
| $x = 1.0$ | 83.6229 | 7.206 |
| $x = 1.1$ | 19.0621 | 1.646 |
| $x = 1.2$ | 56.2544 | 4.848 |
| $x = 1.25$ | 20.3551 | 1.744 |

En la tabla 11, se puede observar de manera general que a mayor contenido de estroncio, lo que representa mayor cantidad de níquel(III) y por ende, mayor concentración de portadores de carga, el valor de la energía de la brecha va disminuyendo considerablemente, indicándonos un comportamiento cada vez más conductor. En todas las situaciones, el valor de la resistividad es fuertemente dependiente del contenido de Sr^{2+} , pues la resistencia disminuye al aumentar la cantidad de dopante.

Este cambio en las propiedades eléctricas puede asociarse, tanto con los parámetros de celda cristalina, ya que la conductividad en el plano ab se espera que sea 100 veces mayor que en el eje c (Greenblatt, 1997), como del contenido de Ni^{3+} , que conlleva a la deslocalización electrónica, por su configuración electrónica (figura 2) y los estados electrónicos con los que se asocia la ruptura de la degeneración que origina la distorsión estructural de Jahn-Teller. De esta manera se puede tener una sugerencia sobre si la población del nivel electrónico para los niveles e_g está favorecida para $d(x^2 - y^2)$ o para $d(z^2)$. Además, el dopaje de estroncio en la posición A , como ya se ha mencionado anteriormente, genera defectos de oxígeno, dando como resultado un semiconductor del tipo p , lo que conlleva a sugerir que, al aumentar el grado de dopaje, existirá en el sistema una mayor concentración de portadores de carga que contribuirán a la conducción electrónica del sistema, pues se están formando huecos electrónicos.

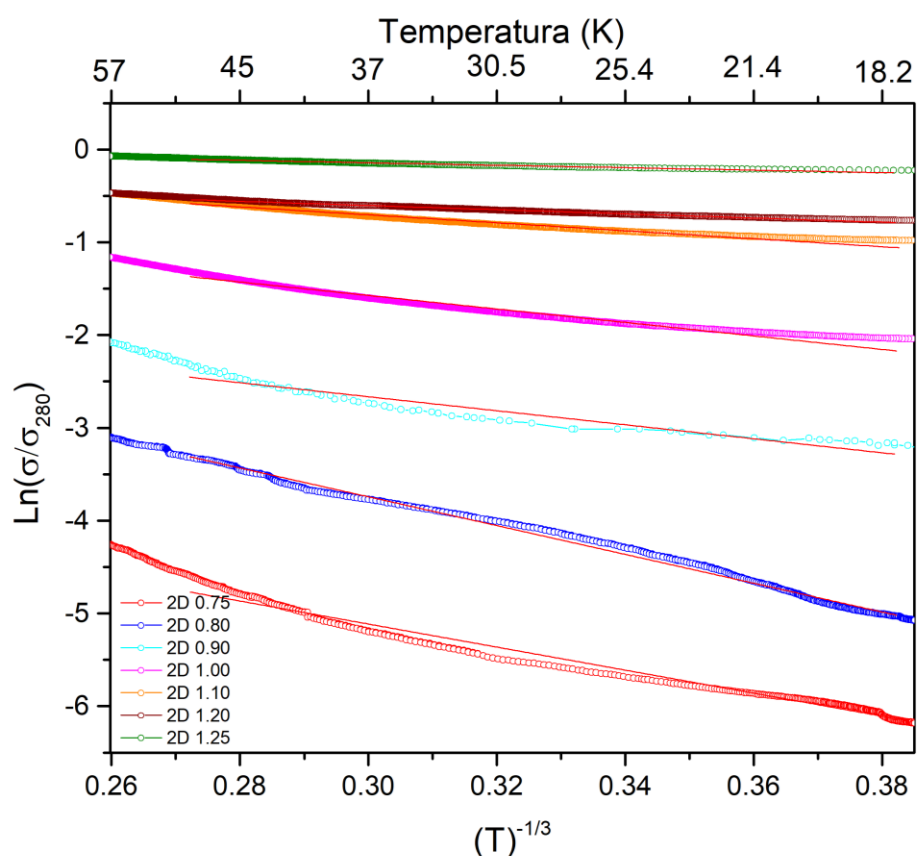
De acuerdo a la tabla 5, de manera general, se puede observar que la distancia $\text{Ni-O}_{(\text{axial})}$ va disminuyendo a la vez que aumenta la distancia $\text{Ni-O}_{(\text{ecuatorial})}$ a medida que el contenido de Sr^{2+} es mayor, esta tendencia podría ser un indicio de que la producción de Ni^{3+} favorece la deslocalización de su electrón desapareado en el orbital $d(x^2 - y^2)$, localizado sobre el plano ab , pues el aumento de la distancia $\text{Ni-O}_{(\text{ecuatorial})}$ en dicho plano indicaría una mayor repulsión entre los orbitales e_g del níquel y los orbitales p del oxígeno.

Por otra parte, se sabe que las propiedades electrónicas, en este tipo de sistemas, está estrechamente relacionado con el contenido de oxígeno, pues se piensa que éstas dependen de los niveles de energía de los orbitales d del níquel y p del oxígeno cercanos a la energía de Fermi (S. M. Doyle, 1992). Sin embargo, en este trabajo no se tuvo un especial cuidado con las condiciones para determinar el contenido de oxígeno, pues no era el objetivo, por lo que no se podría buscar una explicación utilizando este parámetro.

Energía de activación Variable Range Hopping (VRH)

Como ya se ha visto anteriormente; en la conducción por impurezas presentes en el semiconductor, cada vez que un portador de carga se mueve de un sitio a otro, este incluye una energía de activación, a altas temperaturas, esta se puede modelar por la ecuación (41) del tipo Arrhenius, pero cuando esta tiende a cero, es donde podremos observar más probablemente comportamiento del tipo $Ae^{-(B/T^{1/5})}$, esta forma se puede llamar *hopping* (ecuación 42) y de igual manera puede ser responsable de la conductividad. En este proceso, un electrón se traslada (*hop*) entre pares de estados localizados, absorbiendo o emitiendo energía cada vez (Mott, N. F., 1979) y estos brincos tendrán que ver con la dimensionalidad del sistema. De acuerdo a la teoría propuesta por Mott (Han, Davis and Nino, 2014), la distancia de *hopping* puede variar con la disminución de la temperatura y llega a ser mayor que la distancia entre sitios vecinos debido a la menor energía de activación involucrada a temperaturas más bajas.

La gráfica 16 muestra los ajustes realizados a bajas temperaturas y sugieren que el mecanismo de conducción, puede ser establecido mediante un proceso de *Variable Range Hopping* (VRH) en los portadores de carga. En las observaciones de esta gráfica, sobresale el hecho de que cuando se incrementa el contenido de estroncio y al hacerse más lineal el comportamiento de la función, parece acentuarse más el carácter de VRH bidimensional. Una explicación de este hecho, teniendo en cuenta que no existen cambios en la cristalografía del sistema, es que los portadores de carga, en este caso huecos electrónicos (que incrementa con el contenido de Sr), están definiendo mejor esa linealidad. A partir de los valores de la energía de activación en un mecanismo tipo Arrhenius, se puede notar que el mecanismo de conducción eléctrica es predominantemente electrónico, tanto por los valores bajos, como por el tipo de comportamiento que tienen en un ajuste para un VRH bidimensional.



Gráfica 16. Estudio bajo la teoría de Mott con la particularidad de un sistema bidimensional, $s=3$. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de 17 a 57 K.

En la tabla 12, se muestran los valores obtenidos después de hacer el ajuste de la ecuación de Mott.

Tabla 12. Propiedades electrónicas del sistema $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, haciendo uso de Variable Range Hopping.

| $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ | $x = 0.75$ | $x = 0.80$ | $x = 0.90$ | $x = 1.0$ | $x = 1.10$ | $x = 1.20$ | $x = 1.25$ |
|---|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| T_o (K) | 12.42 | 15.53 | 7.55 | 7.28 | 4.29 | 2.25 | 1.32 |
| $N(E_F)$ ($10^{26} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$) | 1.32 | 1.07 | 2.19 | 2.27 | 3.58 | 7.29 | 12.33 |
| $W_h(T^{-\frac{3}{4}} \text{ meV})$ | 0.162 | 0.171 | 0.143 | 0.141 | 0.124 | 0.106 | 0.092 |
| $R(T^{\frac{1}{4}} \text{ \AA})$ | 1.91 | 2.00 | 1.68 | 1.66 | 1.45 | 1.24 | 1.09 |

En la tabla 12, se puede observar que aunque en el modelo VRH la energía de *hopping* (W_h) es dependiente de la temperatura, esta energía de activación sigue disminuyendo de manera general conforme aumenta la sustitución aliovalente que conlleva a un aumento en concentración de portadores de carga (huecos electrónicos). Esta disminución de W_h va de la mano con la reducción de la distancia del *hopping* (R) que se asocia con la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} , pues la distancia en el plano conductor (ab) disminuye.

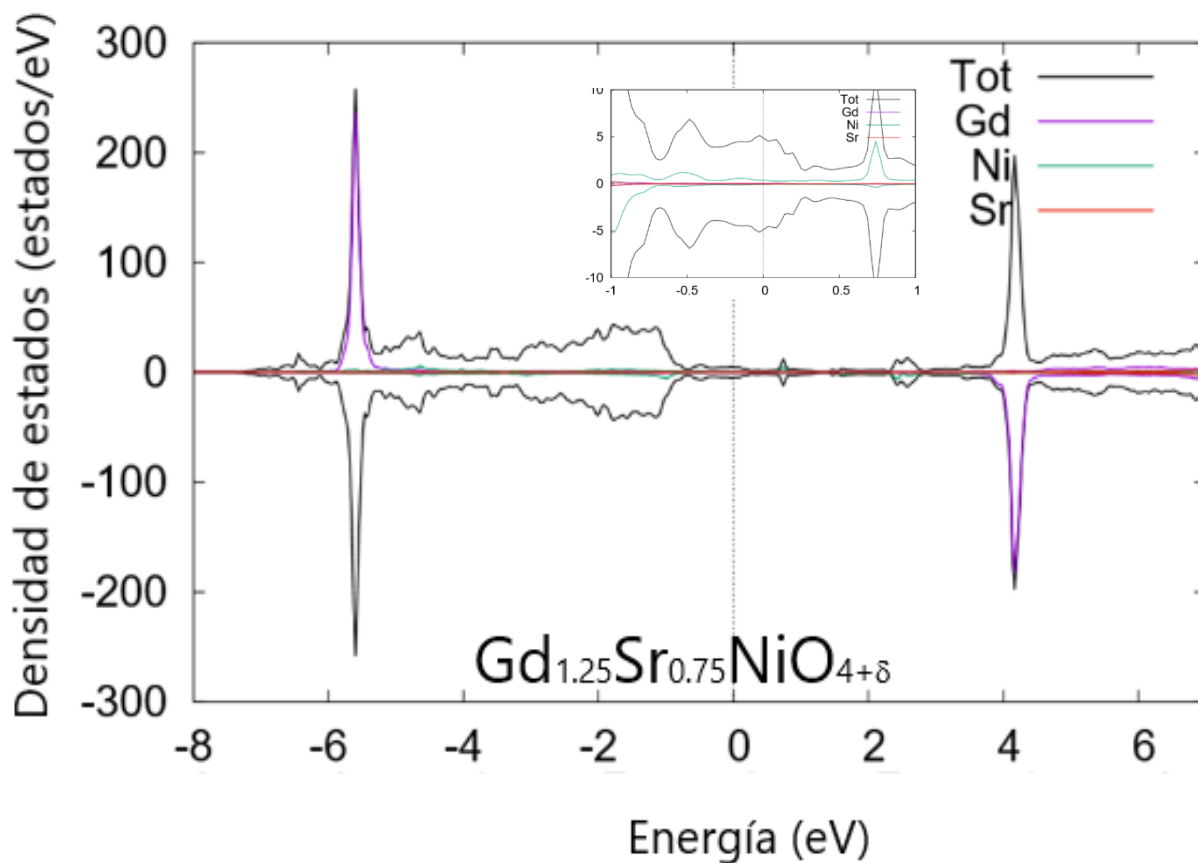
La densidad de estados localizados en el nivel de Fermi ($N(E_F)$) en el proceso de hopping, aumenta con la concentración de estroncio en el sistema, lo que implica un mayor grado de conducción electrónica.

- **Densidad de estados (DOS)**

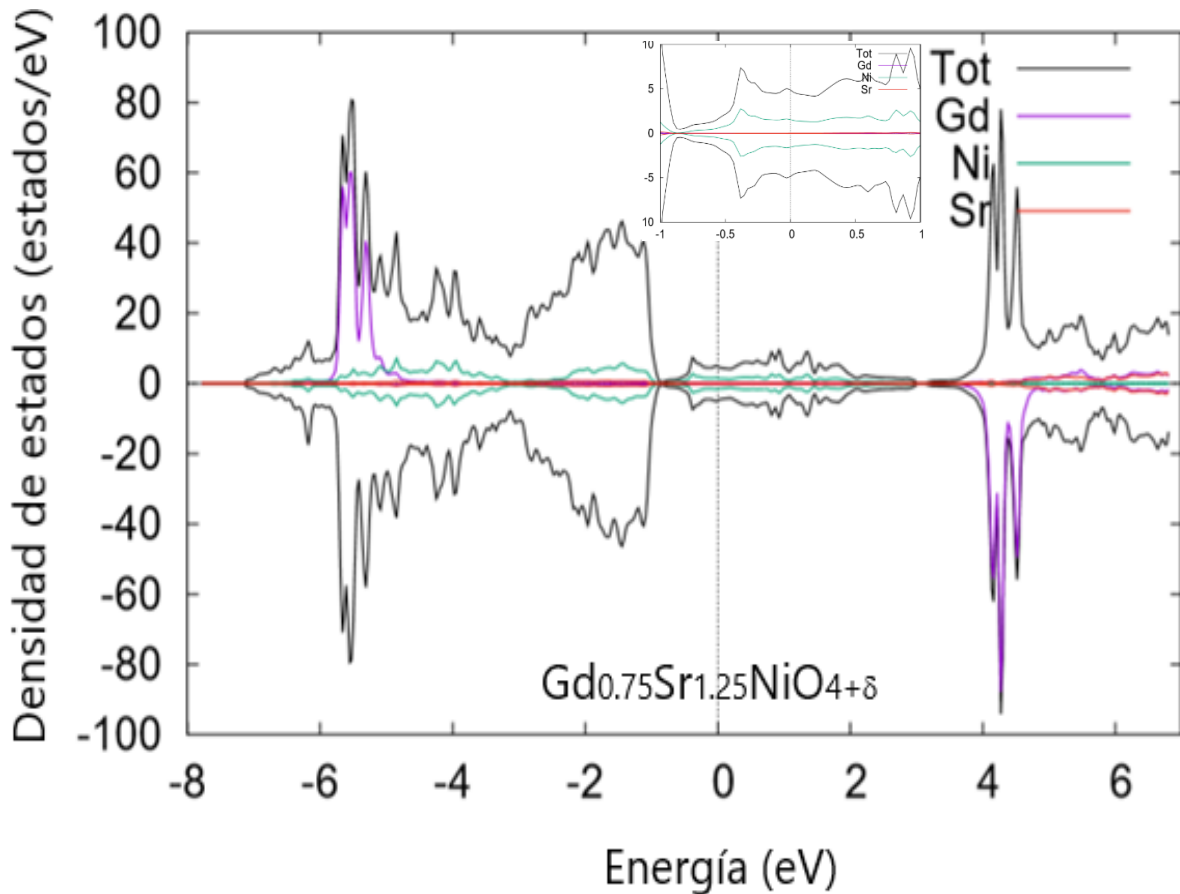
Los resultados de los cálculos de densidad de estados para los compuestos con mayor y menor contenido de estroncio se muestran en la gráfica 17 y 18, respectivamente. Los datos utilizados para la construcción de la celda cristalográfica del cálculo, son los que se muestran en la tabla 3 y la tabla 4 para cada uno de los dos sistemas estudiados. Se modeló una super celda 2x2 de manera que la los huecos en la posición de oxígeno, se acomodaron de manera aleatoria pero periódica. Los átomos de gadolinio/estroncio se acomodaron también de manera aleatoria según la composición. Todos estos aspectos tienen influencia en los cálculos computacionales.

Se dio por hecho que existe un ordenamiento antiferromagnético entre los átomos magnéticos de la estructura cristalina, haciendo los cálculos con *spin-polarization* que proporciona estabilidad a la estructura. Sin embargo, no es trivial discernir entre posiciones atómicas up-down dentro de la celda unitaria.

En las gráficas 17 y 18, se puede observar que la densidad de estados total al nivel de Fermi es similar en los dos compuestos (≈ 5 estados/eV). Se puede ver también que el estroncio aporta en una cantidad mínima a la densidad de estados en los dos sistemas, no obstante, en el compuesto con mayor grado de dopaje, $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$, la contribución de níquel es dominante, por lo tanto se puede determinar que el mayor carácter metálico del compuesto $\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ (gráfica 18) respecto a $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$ (gráfica 17) es debido a la presencia del níquel d^7 , pues sabemos que a mayor contenido de estroncio mayor es la producción de níquel(III) y que este átomo se encuentra coordinado ecuatorialmente con el oxígeno en el plano conductor (ab).



Gráfica 17. Densidad de estados para el compuesto $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$.



Gráfica 18. Densidad de estados para el compuesto $Gd_{0.75}Sr_{1.25}NiO_{4+\delta}$.

Este resultado parece no ser consistente con las medidas de resistencia en función de la temperatura, sólo en el hecho de que la conductividad es mayor en compuestos con mayor cantidad estequiométrica de estroncio, que conlleva a una mayor presencia de níquel(III). Sin embargo, en las medidas experimentales se obtiene un valor de gap semiconductor, que no se visualiza en los cálculos teóricos, este hecho se atribuye a que se llevó a cabo un mal modelado de la estructura para las medidas de DOS, pues no se conocen los sitios cristalográficos precisos de los defectos de oxígeno, del Ni^{3+} y de la posición de los átomos Gd^{3+}/Sr^{2+} como se mencionó anteriormente, además es importante mencionar que el valor de la U de Hubbard para sistemas en el cual se encuentran presentes metales de transición no es trivial (Lichtenstein, Anisimov and Zaanen, 1995; Kulik *et al.*, 2006).

El resultado de conductor que se observa en los estudios de densidad de estados, contrario al comportamiento semiconductor que se espera (o densidad de estados cero a nivel de Fermi), debe ser el resultado de la importancia de la fuerte interacción repulsiva de Coulomb entre electrones.

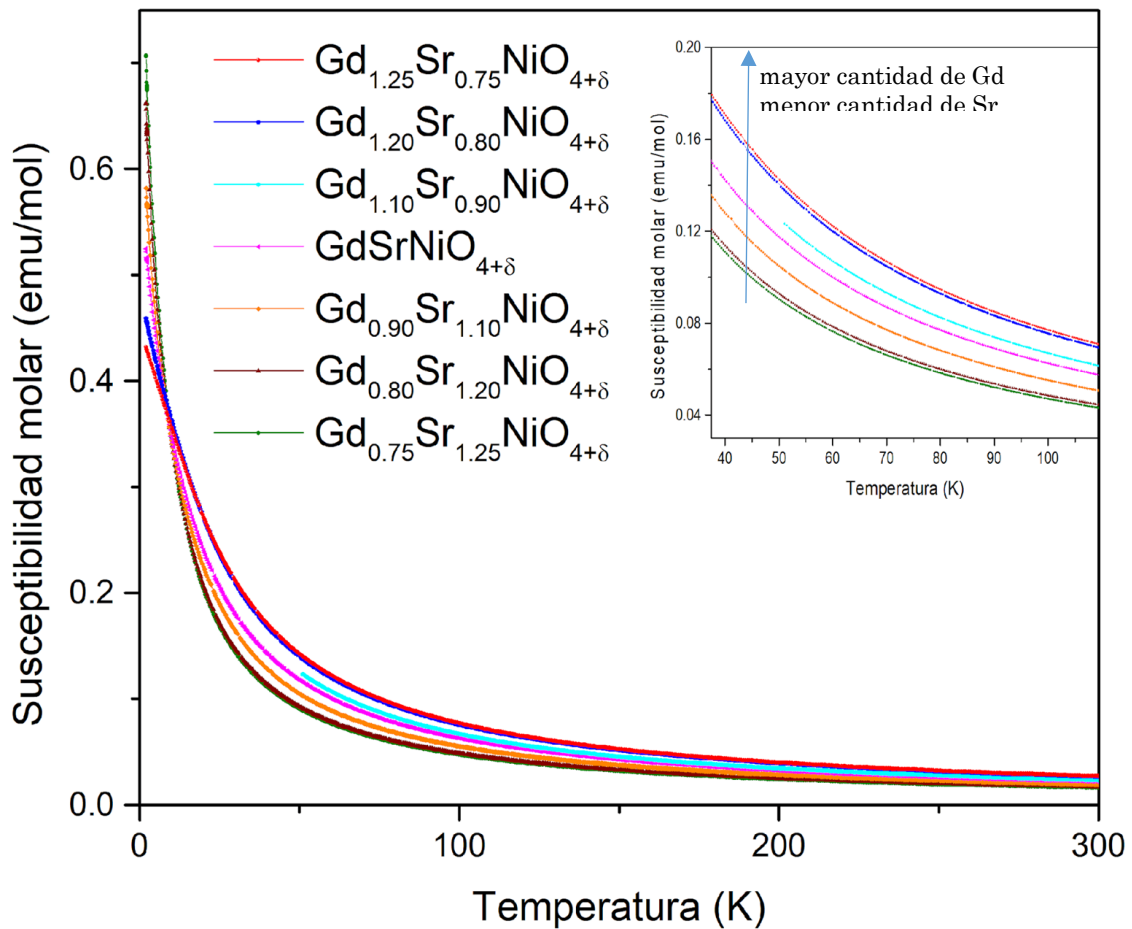
Un electrón con espín up puede moverse al sitio vecino más cercano donde existe un electrón con estado de espín opuesto, lo cual está permitido por el principio de exclusión de Pauli, la probabilidad de este proceso depende de la magnitud de la interacción repulsiva de Coulomb (Q) entre electrones en el mismo sitio. Si Q es pequeño, este proceso conduce a la conductividad metálica del sistema. Si Q es grande, este proceso es descuidado, lo que conlleva a un aislante de Mott, como en los resultados del estudio teórico de este sistema.

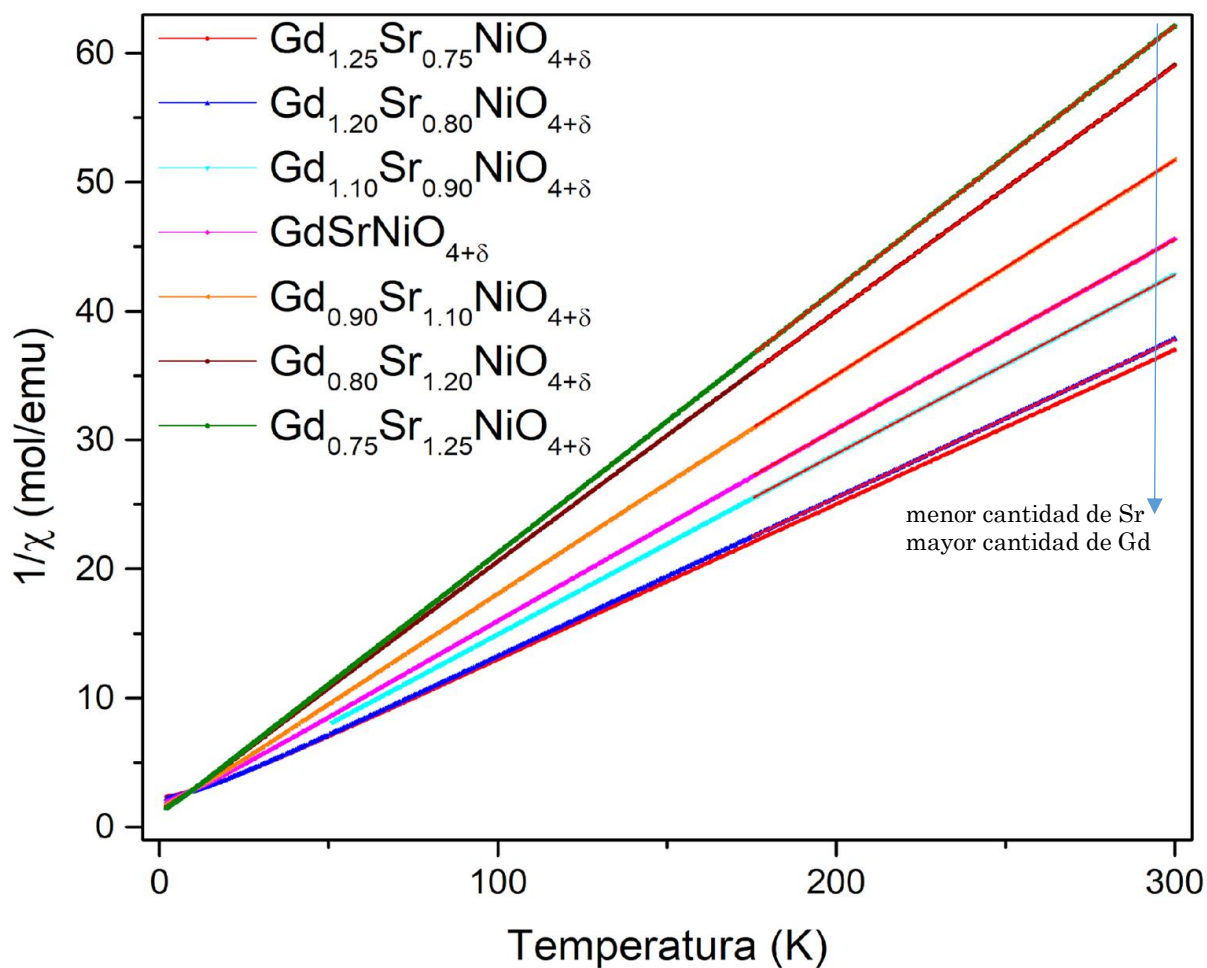
En conclusión se tiene que el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ es un semiconductor del tipo Arrhenius con una brecha energética definida experimentalmente, sin embargo, los estudios teóricos fueron deficientes debido a que se carecía de información teórica que nos llevara a un buen modelado estructural para así poder obtener mejores resultados.

MAGNETISMO

Se realizaron mediciones de magnetización (emu/mol) de los compuestos obtenidos vs temperatura (K) (gráfica 19). El campo magnético externo que se aplicó fue de 100 Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K.

Para el tratamiento de datos, se realizó un ajuste del tipo Curie-Weiss (gráfica 19); sustrayendo la componente diamagnética como lo muestra Bain (Bain & Berry, 2008b), para determinar el momento magnético efectivo, la constante de Curie, y el valor de la temperatura de Weiss, Θ , y hacer una propuesta sobre el comportamiento magnético (en términos de orden magnético).





Gráfica 20. Ajuste de Curie Weiss de FC para los sistemas de estudio.

De los ajustes, se obtienen la constante de Curie y la temperatura de Weiss, las cuales se muestran en la

tabla 13.

Tabla 13. Constantes magnéticas para el sistema de estudio $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenidas por medio del experimento Field Cooling.

| Composición (x) $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ | C (emu·K/mol) | Θ (K) | $\mu_{eff.promedio}$ (μ_B) |
|--|-----------------|--------------|----------------------------------|
| 0.75 (FC) | 8.3719 | -0.1668 | 5.4528 |
| 0.80 (FC) | 8.1466 | -0.1243 | 5.4400 |
| 0.90 (FC) | 7.2046 | -0.1180 | 5.2362 |
| 1.00 (FC) | 6.7990 | -0.1079 | 5.2123 |
| 1.10 (FC) | 6.0067 | -0.9040 | 5.0265 |
| 1.20 (FC) | 5.2527 | -0.1041 | 4.8293 |

| | | | |
|-----------|--------|---------|--------|
| 1.25 (FC) | 4.8947 | -0.2446 | 4.7279 |
|-----------|--------|---------|--------|

Las medidas de las propiedades magnéticas, mostraron un comportamiento tipo Curie-Weiss para todos los compuestos, con valores de θ ligeramente negativos que se originan de un acoplamiento antiferromagnético débil para todas las composiciones de Sr.

Se realizaron experimentos de EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE) para tener más información del número de electrones desapareados, sin embargo, no fue posible obtener señales claras, debido a que parece que el níquel(II) da señal en una región amplia de campo magnético aplicado, cubriendo las señales que pueda dar níquel(III), sin embargo, sabiendo que los ligantes son oxígeno y de acuerdo a la serie espectroquímica y a estudios encontrados en la literatura (Gore, 1973), se deduce que el níquel (III) presenta un desdoblamiento de campo alto, llevando al níquel d^7 a una configuración de bajo espín.

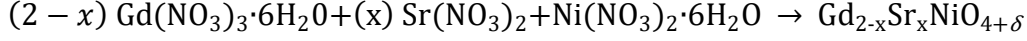
En los compuestos de $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+6}$, se tienen tres cationes magnéticos que son Gd^{3+} , Ni^{2+} y Ni^{3+} que se forma al adicionar Sr^{2+} , pero debido a que las composiciones de los iones magnéticos tienen diferente estequiometría, se hace un ajuste a partir del que se estima en valor del momento magnético en el intervalo de en el que se muestra paramagnetismo (Julien *et al.*, 2006).

A partir de los ajustes realizados de las medidas experimentales, se puede observar que cuando menor es la cantidad de estroncio (átomo no magnético), los valores del momento efectivo son más parecidos al del Gd^{3+} que es el catión con el momento magnético efectivo más grande y cuando el compuesto esta dopado con una mayor cantidad de estroncio, el momento efectivo experimental disminuye sistemáticamente.

De acuerdo con valor de Θ de Weiss (Spaldin, 2003), se puede sugerir que existe un acoplamiento antiferromagnético débil. Sin embargo, como puede notarse de la gráfica de χ vs. T, para los compuestos con $x= 0.75$ y 0.80 , en el límite de $T= 0$, ambos sistemas parecen presentar un valor de magnetización de saturación, que sería indicativo de un comportamiento ferromagnético. Esta tendencia, no se ve reflejada en los valores del ajuste y para la totalidad de los valores de concentración de dopante, siempre se aprecia un valor negativo para la temperatura de Weiss.

Presencia de níquel(III)

Como ya se ha mencionado en el desarrollo de este trabajo, se espera que existan tres átomos magnéticos en el sistema de estudio (ec. 34), Gd^{3+} que presenta una configuración electrónica d^7 , Ni^{2+} d^8 y Ni^{3+} d^7 que se forma al agregar estroncio, por condiciones de electroneutralidad, una vez que se asume que el contenido de oxígeno se mantiene en 4 unidades por fórmula mínima (8 por fórmula de celda). Una forma de poder corroborar esto, es conocer el momento magnético efectivo de los productos que se esperarían si no existiera la formación de Ni(III).



Los valores teóricos del momento magnético efectivo (μ_{eff}) de los cationes individuales que se reportan en la literatura (Spaldin, 2003) son $7.93 \mu_B$ para Gd^{3+} , $2.83 \mu_B$ para Ni^{2+} y $1.73 \mu_B$ para Ni^{3+} . Estos valores se encuentran en términos de magnetones de Bohr, que en el sistema cegesimal de unidades es $9,27400968(20) \times 10^{-21} \text{ erg/G}$.

El momento magnético efectivo total se puede calcular de la siguiente manera (Getzlaff, 2008b):

$$\mu_{eff}^2 = \sum_i n_i \mu_i^2 \quad (55)$$

en donde n representa la fracción molar de cationes magnéticos.

Para conocer la fracción mol de cada especie en una composición dada del sistema se debe considerar que por cada mol de fórmulas de $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ hay un total de $3 - x$ cationes magnéticos ($2 - x$ de Gd y 1 de Ni), entonces $n_{\text{Gd}^{3+}} = \frac{2-x}{3-x}$, $n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1-y}{3-x}$ y $n_{\text{Ni}^{3+}} = \frac{y}{3-x}$, considerando que en este caso las fracciones molares de Ni^{2+} y Ni^{3+} suman uno.

Por lo tanto, para un sistema sin la presencia de Ni^{3+} se esperaría un momento magnético efectivo de la siguiente forma:

$$\mu_{eff, \text{sin Ni(III)}}^2 = \left(\frac{2-x}{3-x}\right) \mu_{\text{Gd}^{3+}}^2 + \left(\frac{1}{3-x}\right)_{\text{Ni}^{2+}} \mu_{\text{Ni}^{2+}}^2 \quad (56)$$

y para un sistema donde existe la formación de Ni^{3+} debe también existir la contribución de la fracción molar de Ni^{3+} formada, multiplicada por el cuadrado de su momento magnético

$$\mu_{eff, \text{esperado}}^2 = \left(\frac{2-x}{3-x}\right) \mu_{\text{Gd}^{3+}}^2 + \left(\frac{1-y}{3-x}\right)_{\text{Ni}^{2+}} \mu_{\text{Ni}^{2+}}^2 + \left(\frac{y}{3-x}\right)_{\text{Ni}^{3+}} \mu_{\text{Ni}^{3+}}^2 \quad (57)$$

Los resultados del momento magnético total en un sistema donde no hay producción de Ni^{3+} (ec. 56), se enlistan en la tabla 14, junto con el momento magnético promedio que es resultado de las medidas experimentales.

El momento magnético promedio experimental (

tabla 13) se obtuvo haciendo un ajuste de la ecuación (28), involucrando la fracción mol ($3 - x$) de todos los cationes magnéticos presentes en el sistema, ecuación (58), (Julien *et al.*, 2006). Esta estimación se realiza a partir de la consideración de que todos los cationes magnéticos presentan el mismo valor de momento magnético, pues no se realiza

una diferencia entre las fracciones molares de cada catión al dividir la constante de Curie (C) entre $3 - x$, por lo tanto, el resultado es un momento magnético promedio.

$$\mu_{eff,promedio} = \left(\frac{3k_B}{N\mu_B^2}\right)^{1/2} \left(\frac{C_{exp}}{3-x}\right)^{1/2} = 2.84 \sqrt{\frac{C_{exp}}{3-x}} \quad (58)$$

Tabla 14. Momento magnético efectivo experimental, momento magnético efectivo teórico si no existiera la producción de Ni^{3+} y momento magnético efectivo que se esperaría según la estequiometría obtenida por yodometrías.

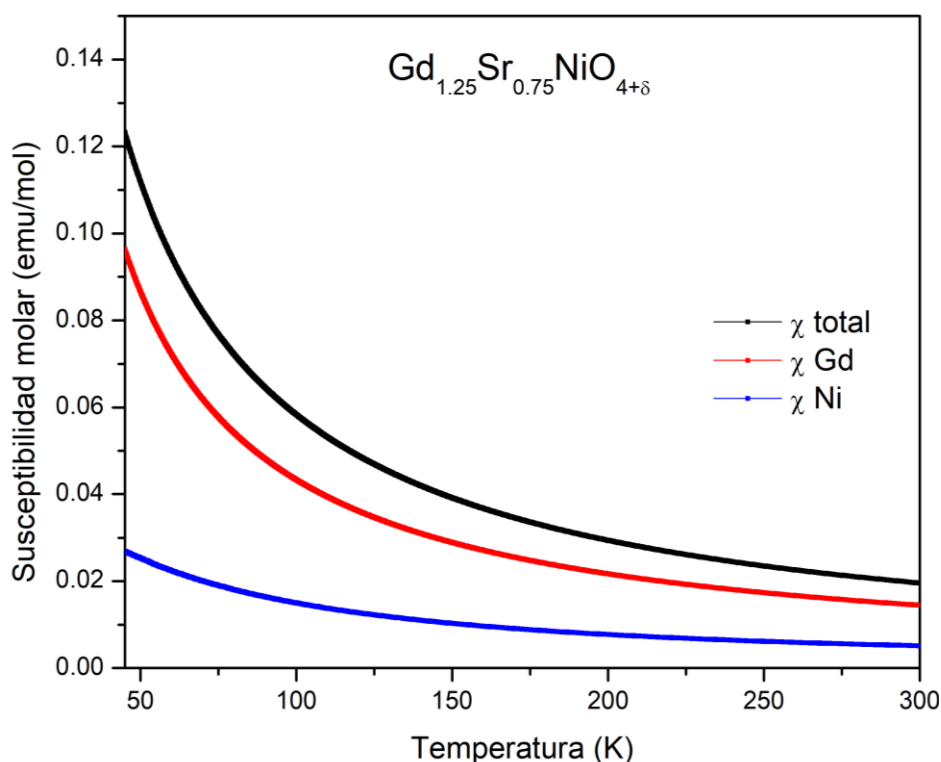
| Composición (x) $Gd_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ | Valores obtenidos del ajuste de medidas experimentales | | Valor teórico | Yodometría | | Valor esperado |
|--|---|--|---|-------------------|-------------------|--|
| | C ($emu \cdot K/mol$) | $\mu_{eff,promedio}$ (μ_B) ecuación (58) | $\mu_{eff,sin Ni(III)}$ (μ_B) ecuación (56) | %Ni ²⁺ | %Ni ³⁺ | $\mu_{eff,esperado}$ (μ_B) ecuación (57) |
| 0.75 | 8.3719 | 5.4528 | 6.2045 | 80.66 | 19.34 | 6.1665 |
| 0.80 | 8.1466 | 5.4400 | 6.1593 | 75.06 | 24.95 | 6.1145 |
| 0.90 | 7.2046 | 5.2362 | 6.0624 | 73.00 | 27.00 | 6.0286 |
| 1.00 | 6.7990 | 5.2123 | 5.9534 | 67.50 | 32.50 | 5.8857 |
| 1.10 | 6.0067 | 5.0265 | 5.8308 | 61.16 | 38.84 | 5.7439 |
| 1.20 | 5.2527 | 4.8293 | 5.6915 | 60.06 | 39.94 | 5.5902 |
| 1.25 | 4.8947 | 4.7279 | 5.6144 | 58.76 | 41.24 | 5.5086 |

Al analizar los valores de momento magnético de la tabla 14, se observa que debe existir Ni^{3+} dentro del sistema, pues los valores del momento promedio son menores que los valores teóricos de $\mu_{eff,sin Ni(III)}$. Esta disminución del valor del $\mu_{eff,promedio}$ respecto al momento obtenido teóricamente cuando no hay presencia de Ni^{3+} (ec. 56) se atribuye a que el momento magnético de Ni(III) es menor que el de Ni(II), $1.73\mu_{eff}$ vs $2.83\mu_{eff}$ respectivamente, por lo tanto, la contribución vectorial del producto de la fracción molar de Ni^{3+} formada por su momento magnético efectivo (menor valor) merma el resultado del momento magnético promedio.

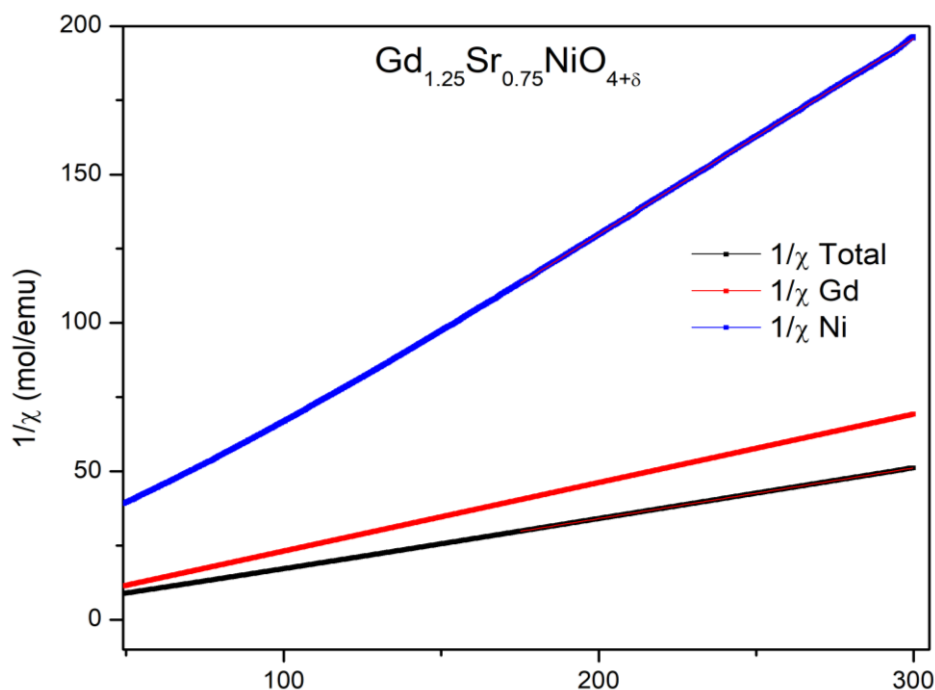
De igual manera se puede observar que los valores experimentales de C y μ_{eff} presentan una disminución y aumento respectivamente, conforme se aumenta la cantidad de estroncio x , esto como ya se ha mencionado, se atribuye a la producción ascendente de Ni^{3+} conforme aumenta el dopaje en posición A de un ion con diferente número de oxidación Sr^{2+} por Gd^{3+} .

Por otro lado, se realizó el cálculo del momento magnético efectivo ($\mu_{eff, \text{esperado}}$) que se esperaría de los sistemas con Ni^{3+} (tabla 14), según la estequiometría obtenida por yodometrías (tabla 6), al comparar con el momento magnético experimental observado, pareciera que en realidad existe una mayor producción de Ni^{3+} en los compuestos del que se logró cuantificar por esta técnica, pues se observa un abatimiento en los valores de $\mu_{eff, \text{promedio}}$ que se atribuye a la contribución de más Ni(III).

Al realizar la resta de la susceptibilidad magnética que se obtendría del gadolinio por estequiometría, a la susceptibilidad experimental, se obtiene la contribución a la susceptibilidad magnética del níquel total (gráfica 21). El ajuste Curie-Weiss (gráfica 22) nos arroja datos de la contribución a la constante de Curie de Gd y Ni total, y de esta manera es posible calcular el momento magnético efectivo para el níquel con la ecuación (58). Los datos para el sistema $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$, son detallados en la tabla 15; al hacer el análisis, se tiene que el momento magnético efectivo de níquel total en este sistema, es 2.3308, el cual es un valor intermedio entre el momento magnético de Ni^{2+} y Ni^{3+} , por lo tanto, una vez más se confirma la presencia de Ni(III) en el sistema.



Gráfica 21. Susceptibilidad magnética experimental del sistema $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$, susceptibilidad magnética de gadolinio y níquel en el mismo sistema.



Gráfica 22. Ajuste Curie-Weiss para el sistema $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$, así como para la contribución de gadolinio y níquel.

Tabla 15. Datos obtenidos de ajuste Curie-Weiss para $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$.

| $\text{Gd}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{NiO}_{4+\delta}$ | | |
|---|-------------------|---|
| | C (emu · K/mol) | $\mu_{\text{eff,promedio}}$ (μ_B) |
| Total | 8.3719 | 5.4528 |
| | C (emu · K/mol) | $\mu_{\text{eff,individual}}$ (μ_B) |
| Gd | 4.3339 | 3.9415 |
| Ni | 1.5155 | 2.3308 |

Explicar estas observaciones y conciliar los resultados de los momentos magnéticos promedio, con los que aparecen en las determinaciones por yodometría, no es un asunto obvio. De primer momento, resulta importante hacer notar un comportamiento paramagnético que parece extenderse en un intervalo amplio de temperaturas, lo cual puede notarse en el comportamiento lineal de $1/\chi$ vs T . A lo anterior, tendríamos que adicionar el hecho de que, durante la síntesis de nuestros compuestos, no se tuvo control de las condiciones de atmósfera de la síntesis, que nos permitiera tener un mejor control de las condiciones de aparición de Ni^{3+} y la estequiometría del oxígeno. Si bien es cierto que los valores esperados de las contribuciones magnéticas de Gd^{3+} , Ni^{2+} y Ni^{3+} , no

podieron conciliarse con aquellas determinadas en las titulaciones, los cálculos del momento magnético promedio no pueden ser tampoco conciliados si se asume únicamente la presencia de Ni^{2+} y se omite la presencia de Ni^{3+} , que es también señalada por los datos cristalográficos, espectroscópicos y de análisis químicos.

Es importante mencionar que en los estudios de magnetismo no se han considerado los defectos de oxígeno, sino que se mantienen en su sitio. Si esto ocurriera realmente, por cada átomo de estroncio que se introduce al sistema se debería formar un catión de Ni^{3+} para mantener la electroneutralidad, lo cual llevaría a un colapso cuando $x > 1$, por lo tanto, el sistema debe tender a perder oxígenos.

CONCLUSIONES

- Se logró la preparación del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ por el método del precursor polimérico “Pechini”, determinando el intervalo de estabilidad para este sistema en el intervalo $0.75 \leq x \leq 1.25$. Los compuestos obtenidos no se encuentran reportados en la base de datos de la ICDD a excepción de $x = 1.0$.
- Se logró caracterizar los compuestos por medio de la técnica de difracción de rayos X en polvos, obteniéndose patrones puros que indican la presencia de una sola fase policristalina con la estructura tipo K_2NiF_4 .
- A partir de los refinamientos por el método de Rietveld, se determinó que todos los compuestos presentan una estructura con simetría tetragonal descrita por grupo espacial $I4/mmm$. El análisis de los resultados de los refinamientos estructurales mostró que el comportamiento de los parámetros de la celda cristalina, parecen ser consistentes con la existencia de una distorsión con origen en el llamado efecto Jahn-Teller en los octaedros de Ni. Revelando una tendencia casi constante en las posiciones ecuatoriales y una disminución en las posiciones axiales al incrementar el grado de dopaje.
- Por medio de diferentes técnicas se logró saber la relación que existe entre el contenido de estroncio y la producción de níquel (III) en la estructura. A mayor cantidad de Sr^{2+} mayor será la cantidad de Ni^{3+} en la fase. Y esto tiene relación con la tendencia en la distorsión JT.
- Respecto a las medidas de transporte eléctrico, se observa experimentalmente que la resistencia del compuesto es inversamente proporcional al contenido de estroncio (x) en la estructura, mostrando un comportamiento de semiconductor en el experimento a 4 puntas. Respecto al cálculo teórico de densidad de estados, se observa una metalización que es debida al carente modelado de la estructura por la falta de datos teóricos que ayudarían a la estabilización de la estructura. Revelándose, además, una notoria metalización a medida que el contenido de Sr rebasa la relación 1:1 con el catión Gd. El incremento de la conductividad eléctrica, se asume que, está relacionada con la producción de portadores de carga a medida que incrementa el contenido de Sr.
- De acuerdo con las medidas de las propiedades magnéticas se sugieren que los compuestos se comportan como paramagnetos en un amplio intervalo de temperaturas, con una débil interacción antiferromagnética en todos los valores de la composición de Sr. Y que al comparar el momento magnético teórico y experimental, hay presencia de níquel(III) en los compuestos.

REFERENCIAS

Adler, P. (1994) 'Properties of K₂NiF₄-Type Oxides Sr₂FeO₄', *Journal of Solid State Chemistry*, 108(2), pp. 275–283. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1043>.

Alarcón Suesca, C. E. (2011) *Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₆ utilizando el método de reacción de estado sólido*. Universidad de Colombia.

Andújar Sánchez, M. (2002) *Fases de Ruddlesden-Popper de cobalto y materiales relacionados: síntesis, caracterización y propiedades de magneto-transporte*. Universidad de Coruña.

Anisimov, V. I., Bukhalov, D. and Rice, T. M. (1999) 'Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates', *Physical Review B*, 59(12), pp. 7901–7906. doi: 10.1103/PhysRevB.59.7901.

Apurva, M. and H. P. (1994) 'Structure of La₂NiO_{4.18}', *Phys. Rev., B*, pp. 401–571.

Attfield, J. P. J. M. (1996) 'Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Ln_{2-x}Sr_xNiO₄ solutions (Ln = La, Nd, Sm and Gd; 1.0 < x < 1.67)', *J. Mater. Chem*, 6, pp. 57–62.

Babkevich, P. (2012) *Quantum materials explored by neutron scattering*. Oxford.

Bagus, P. S. *et al.* (2016) 'Multiplet splitting for the XPS of heavy elements: Dependence on oxidation state', *Surface Science*. Elsevier B.V., 643, pp. 142–149. doi: 10.1016/j.susc.2015.06.002.

Bain, G. A. and Berry, J. F. (2008a) 'Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants', *Journal of Chemical Education*, 85(4), p. 532. doi: 10.1021/ed085p532.

Bain, G. A. and Berry, J. F. (2008b) 'Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants', *Journal of Chemical Education*, 85(4), p. 532. doi: 10.1021/ed085p532.

Bhalla, A. S., Guo, R. and Roy, R. (2000) 'The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology', *Materials Research Innovations*, 4(1), pp. 3–26. doi: 10.1007/s100190000062.

Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., and Marks, D. (2018) 'WIEN2k'. Viena, Austria.

Blanco, P. C. and Fuertes, V. (2015) 'Hablemos de Perovskitas', *Bitácora Digital*, 2(6),

pp. 1–8.

Brandenburg, K. (2018) 'Diamond 4.0'. Germany: Crystal Impact GbR.

Brian W. Arbuckle, K. V. Ramanujachary, Z. Z. & M. G. (1990) 'Investigations on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+d}$ ', *Journal of Solid State Chemistry*.

Buttrey, J. D., H. J. M. (1991) 'Synthesis, structure, and properties of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+e}$ ', *Chemistry of High Temperature Superconductors*, pp. 283–305. doi: https://doi.org/10.1142/9789812812094_0011.

Chaudhari, V. N., Khandale, A. P. and Bhoga, S. S. (2014) 'An investigation on strontium doped $\text{Sm}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells', *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V, 248, pp. 647–654. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.115.

Chen, W. M. *et al.* (1996) 'Iodometric titration for determining the oxygen content of samples doped with Fe and Co', *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 270(3–4), pp. 349–353. doi: 10.1016/S0921-4534(96)00501-1.

Chui, G. (2019) 'First report of superconductivity in a nickel oxide material', *phys org*. doi: 10.1038/s41586-019-1496-5.

Clarke, J. (1994) '(for superconducting quantum interference devices) are the most sensitive detectors of magnetic fields. Their applications range from diagnosis of brain tumors to tests of relativity', *Scientific American*, (August).

Cosio, C. (2005) *Síntesis, propiedades estructurales, magnéticas y de transporte eléctrico de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$* .

Cox, P. A. (1993) *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties (The International Series of Monographs on Chemistry)*. Edited by C. Press. Oxford.

CrystalImpact (2013) 'MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction'.

D. Singh, A. V. (1961) '6 D. SINGH and ASHOK', *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 188, pp. 6–10.

Department of Commerce (2020) *National Institute of Standards and Technology*. Available at: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>.

von Dreele, R. B. & A. C. L. (2014) 'Refinement', *Altex*, 31(1), pp. 4–10. doi: 10.14573/altex.1312191.

- Von Drele, R. and Toby, B. (2019) 'GSAS-2'.
- Ganguly, P. and Rao, C. (1973) 'Electron transport properties of transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure', *Materials Research Bulletin*, 8(4), pp. 405–412. doi: 10.1016/0025-5408(73)90044-5.
- García Gómez, J. F. (2014) 'Estudio experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita Ln_3TzO_7 ', p. 153.
- Getzlaff, M. (2008a) 'Fundamentals of magnetism-Springer'.
- Getzlaff, M. (2008b) *Fundamentals of magnetism*. Germany: Springer.
- Gil, S. (2013) 'Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin .', in, pp. 281–294.
- Goldschmidt, V. (1927) *Geochemische Verterlungsgesetze der Elemente*. Edited by N. Videnskap. Oslo.
- González, P. K. (2014) *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Goodenough, J. B. (1963a) *Magnetism and the Chemical Bond*. Edited by Interscience Publishers.
- Goodenough, J. B. (1963b) *Magnetism and the Chemical Bond*.
- Goodenough, J. B. (2001) *Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides*. J.B. Goode. Edited by Board. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong.
- Goodenough, J. B. and Manthiram, A. (1990) 'Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides', *Journal of Solid State Chemistry*, 88(1), pp. 115–139. doi: 10.1016/0022-4596(90)90209-G.
- Gore, E. S. and B. D. H. (1973) 'Stable octahedral, low-spin nickel(III) complexes of a tetradentate macrocyclic ligand having saturated nitrogen donors', *Inorganic Chemistry*, 12(1).
- Gorrín Lozano, A. D. L. (2003) *Estudio estructural y magnético de Perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio*, Dialnet. Unirioja.Es.
- Greenblatt, M. (1997) 'Ruddlesden-Popper properties $L_{n+1}N_nO_{3n+1}$, nickelates: structure and properties', *Current Chemistry*, pp. 174–183.
- Han, H., Davis, C. and Nino, J. C. (2014) 'Variable range hopping conduction in $BaTiO_3$

ceramics exhibiting colossal permittivity', *Journal of Physical Chemistry C*, 118(17), pp. 9137–9142. doi: 10.1021/jp502314r.

Hazen, R. M. (1988) 'Perovskites', *SCIENTIFIC AMERICAN*, (June).

Hepting, M. *et al.* (2020) 'Electronic structure of the parent compound of superconducting infinite-layer nickelates', *Nature Materials*, 19(4), pp. 381–385. doi: 10.1038/s41563-019-0585-z.

Hwang, H. *et al.* (2019) 'Superconductivity in an infinite-layer nickelate', *Nature*. Springer US, 572(7771), pp. 624–627. doi: 10.1038/s41586-019-1496-5.

Jianshi Zhou, Sanjai Sinha, and J. B. G. (1989) 'Comment on 'Identification of a superoxide in superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ by x-ray photoelectron spectroscopy"', *Physical Review B*, 39(16), pp. 12334–12335. doi: 10.1103/PhysRevB.39.12334.

Julien, C. M. *et al.* (2006) 'Magnetic properties of lithium intercalation compounds', *Ionics*, 12(1), pp. 21–32. doi: 10.1007/s11581-006-0007-5.

Knobel, M. (2004) 'Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos : conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales', 50(1), pp. 8–28.

Kulik, H. J. *et al.* (2006) 'Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent hubbard U approach', *Physical Review Letters*, 97(10), pp. 1–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.103001.

Lichtenstein, A. I., Anisimov, V. I. and Zaanen, J. (1995) 'Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators', *Physical Review B*, 52(8), pp. 5467–5471.

Marcon, P. and Ostanina, K. (2012) 'Overview of methods for magnetic susceptibility measurement', *Progress in Electromagnetics Research Symposium*, (January 2012), pp. 420–424.

MEF (2004) 'X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS', (October).

Micoli, I. *et al.* (2015) 'The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems', *Journal of Physics Condensed Matter*, 27(22). doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.

Miranda, R. (2018) *Síntesis, caracterización estructural, eléctrica y magnética del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$* .

Monthoux, P., Balatsky, A. V. and Pines, D. (1991) 'Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides', *Physical Review Letters*, 67, p. 3448. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3448>.

Moritomo, Y.; Asamitsu, A.; Kuwahara, H.; Tokura, Y. (1996) 'Giant Magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure.', *Nature*, 380, pp. 141–144.

Mott, N. F., D. E. A. (1979) *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*. 2nd edn. Edited by W. Marshall. Oxford.

Müller, A. and Bednorz, J. (1987) 'The Discovery of a Class of High-Temperature Superconductors', *Science*, 237(4819), pp. 1133–1139. doi: 10.1126/science.237.4819.1133.

Nathan, A. J. and Scobell, A. (2012) 'How China sees America', *Foreign Affairs*, 91(5), pp. 1689–1699. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Navrotsky, A.; Weidner, D. J., P. (1989) 'In Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Material Science', *American Geophysical Union: Washington D.C.*, 45.

Nomura, Y., Hirayama, M., et. al. (2019) 'Formation of a two-dimensional single-component correlated electron system and band engineering in the nickelate superconductor NdNiO₂', *Physical Review B*, 100.

Norman, M. R. (2020) 'Entering the nickel age of superconductivity', *APS Physics*, 13(85). doi: 10.1103/Physics.13.85.

P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. T. and L. D. M. (2001) *No Title*, *Institute of Materials Chemistry, TU Vienna*. Available at: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>.

Palma, J. et al. (1991) 'Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO₃', *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 30, pp. 472–475.

Peng, J. L., Shelton, N. and Hahn, A. (1989) 'Preparation, characterization, and superconducting properties of tetragonal LaBaCaCu₃O_{7+d}', 39(13), pp. 9074–9079.

Petrick Casagrande, S. and Blanco, R. C. (2004) 'Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas', 2(1), pp. 1–5.

Porob, D.; Yang, C.; Maggard, P. (2004) 'Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₄Ti₃O_{12-n}BiMO₃ (M=Fe, Mn, Co; n=1,2) series of compounds.', in *Abstracts, 56th Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Research Triangle Park, NC, United States*.

R.D.Shannon and C.T.Prewitt (1968) 'Effective ionic radii in oxides and fluorides', *Acta Cryst.* International Union of Crystallography, B25(1454), p. 925. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.

Ramón García, M. L. (2007) *Centro de Investigación en Energía Introducción al Método*

Rietveld. Available at:
http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf.

Richter, J. *et al.* (2009) 'Materials design for perovskite SOFC cathodes', *Monatshefte fur Chemie*, 140(9), pp. 985–999. doi: 10.1007/s00706-009-0153-3.

Rietveld, H. M. (1969) 'A profile refinement method for nuclear and magnetic structures', *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography, 2(2), pp. 65–71. doi: 10.1107/s0021889869006558.

S. M. Doyle, M. P. S. K. & D. M. P. (1992) 'Magnetism and resistivity of Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4+d} compounds.', *Journal of physics*, 4.

Sawatzky, G. A. (2019) 'Superconductivity seen in a nickel oxide', *Nature*, 572, pp. 592–593.

SDP, I. (2004) 'SDP Version 4.0'.

Sharma, I. B. and Singh, D. (1998) 'Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides', *Bulletin of Materials Science*, 21(5), pp. 363–374. doi: 10.1007/BF02744920.

Si, L., Xiao, W., *et al.* (2020) 'Topotactic Hydrogen in Nickelate Superconductors and Akin Infinite-layer oxides ABO₂', *Physical Review B*, 124.

Skoog-West-Nieman (1992) *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta edició. Edited by M. H.

Spaldin, N. (2003) *Magnetic Materials, fundamentals and device applications*. Edited by C. U. Press. Reyno Unido.

Suyolcu, Y. E. *et al.* (2017) 'Octahedral Distortions at High-Temperature Superconducting La₂CuO₄ Interfaces: Visualizing Jahn–Teller Effects', *Advanced Materials Interfaces*, 4(24). doi: 10.1002/admi.201700737.

Takeda, Y., Kanno, R., Sakano, M., Yamamoto, O., Takano, M., Bando, Y., Akinaga, H., Takita, K., Goodeough, J. (1990) 'Crystal chemistry and physical properties of Ln_{2-x}Sr_xO_{4+d}', *Materials Research Bulletin*, 24, pp. 293–306.

Tavizón Alvarado, G. (1991) *Estructura y transporte electrónico en el sistema La_{2-x}Sr_xNiO₄*. Universidad Nacional Autónoma de México.

Tilley, R. J. D. (2008) *Defects in Solids*. Ed. John Wiley & Sons. UK. 529 pp.

Universidad Nacional de la Plata (2012) 'Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV', in *Técnicas de Caracterización*, pp. 1–21. Available at:

http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.pdf?sequence=8.

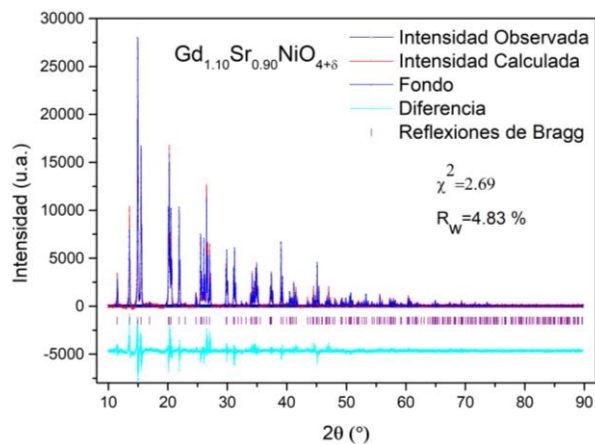
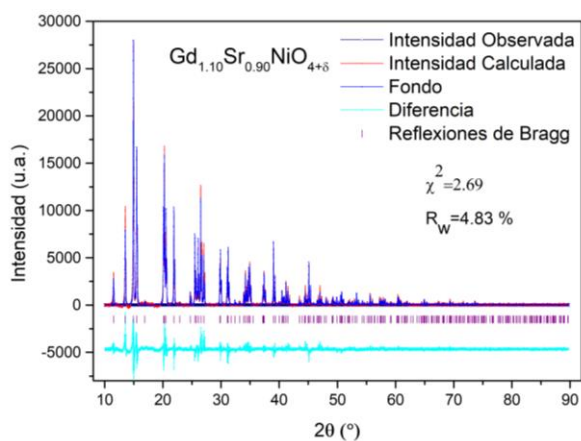
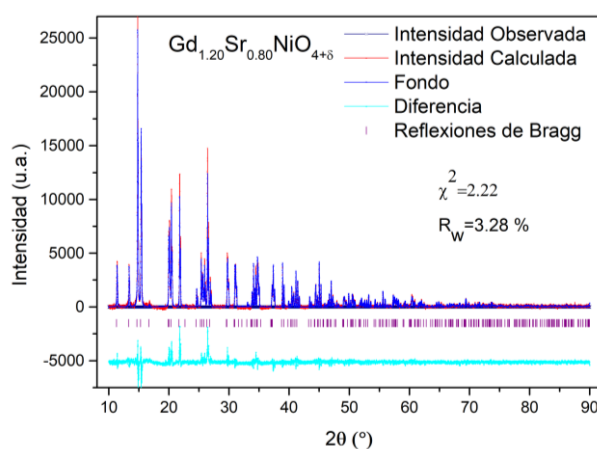
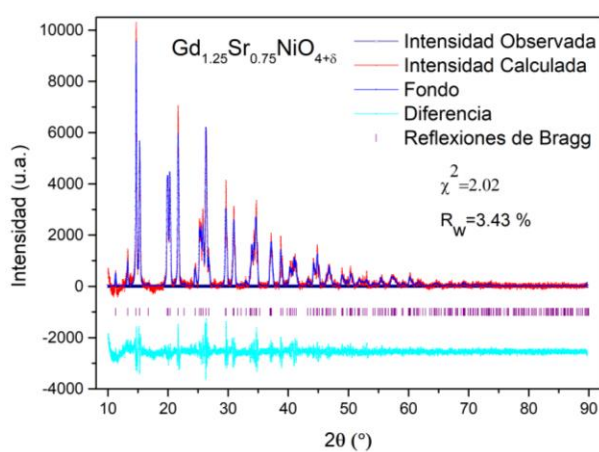
Valdes, L. B. (1952) 'Resistivity Measurements on Germanium for Transistors', *PROCEEDINGS OF THE I-R-E*, 29, pp. 1429–1434.

Vegard, L. (1921) 'Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.', *Zeitschrift Für Physik*, 5(1), pp. 17–26. doi: 10.1007/BF00549722.

West, A. R. (1985) *Solid State Chemistry in Catalysis*. doi: 10.1021/bk-1985-0279.

Refinamientos de Rietveld

Resultado gráfico del refinamiento de Rietveld por el método de Rietveld para las 7 compuestos obtenidos.



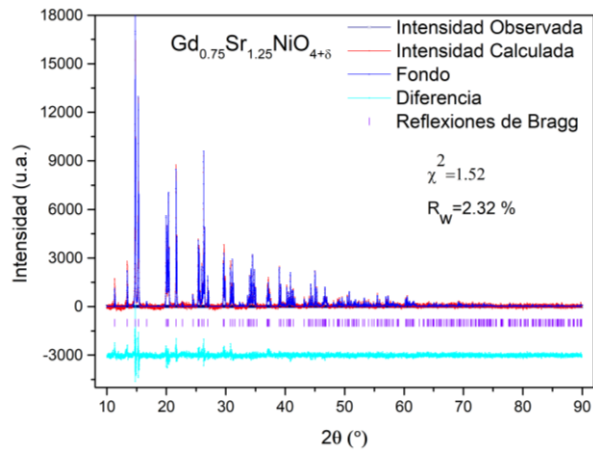
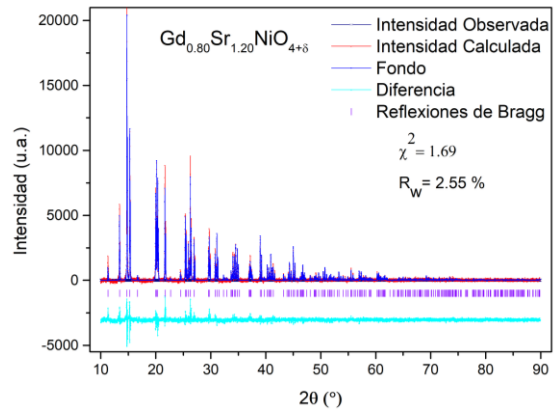
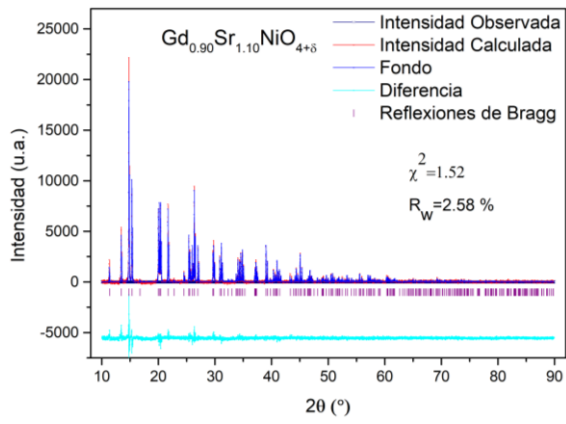


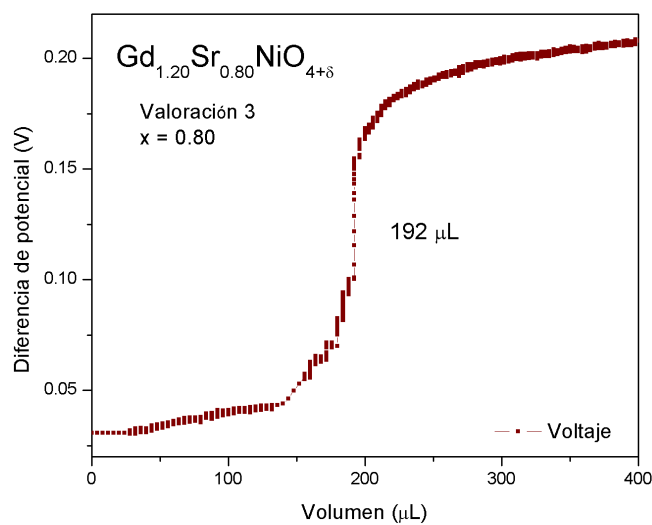
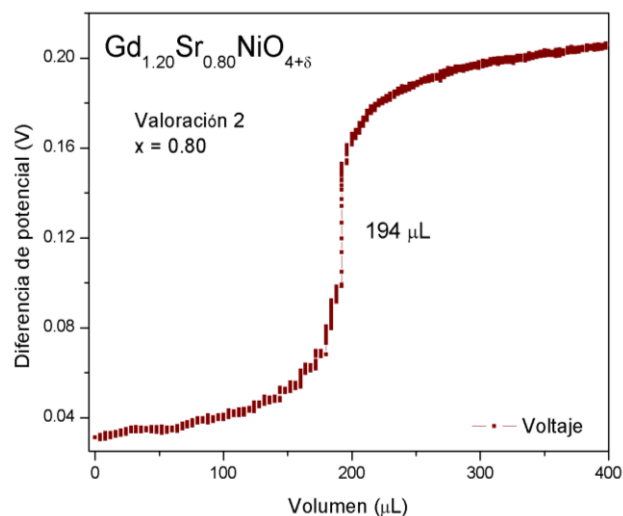
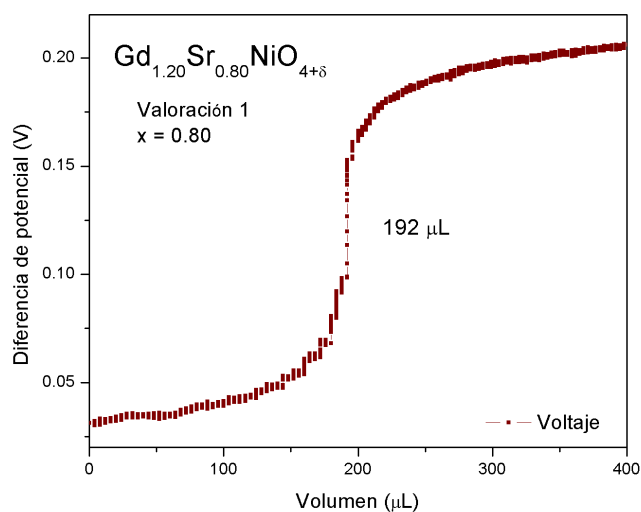
Tabla 16. Parámetros de reflexión reportados por Paul Attfield con la entrada 01-089-0430 del ICDD.

| No. | 2 θ (°) | d [Å] | Intensidad | hkl |
|-----|----------------|---------|------------|--------|
| 1 | 6.664 | 6.10815 | 75 | 0 0 2 |
| 2 | 11.262 | 3.60393 | 211 | 1 0 1 |
| 3 | 13.35 | 3.05408 | 125 | 0 0 4 |
| 4 | 14.708 | 2.76715 | 999 | 1 0 3 |
| 5 | 15.232 | 2.66707 | 728 | 1 1 0 |
| 6 | 16.642 | 2.44422 | 13 | 1 1 2 |
| 7 | 19.913 | 2.05062 | 176 | 1 0 5 |
| 8 | 20.083 | 2.03605 | 106 | 0 0 6 |
| 9 | 20.307 | 2.00888 | 285 | 1 1 4 |
| 10 | 21.606 | 1.8859 | 330 | 2 0 0 |
| 11 | 22.634 | 1.80197 | 5 | 2 0 2 |
| 12 | 24.428 | 1.67095 | 46 | 2 1 1 |
| 13 | 25.302 | 1.61837 | 90 | 1 1 6 |
| 14 | 25.483 | 1.60462 | 66 | 2 0 4 |
| 15 | 25.885 | 1.58386 | 76 | 1 0 7 |
| 16 | 26.237 | 1.55839 | 289 | 2 1 3 |
| 17 | 26.886 | 1.52704 | 38 | 0 0 8 |
| 18 | 29.547 | 1.38812 | 72 | 2 1 5 |
| 19 | 29.665 | 1.38357 | 91 | 2 0 6 |
| 20 | 30.742 | 1.33353 | 78 | 2 2 0 |
| 21 | 31.044 | 1.3252 | 54 | 1 1 8 |
| 22 | 31.491 | 1.30284 | 1 | 2 2 2 |
| 23 | 32.261 | 1.27718 | 1 | 1 0 9 |
| 24 | 32.837 | 1.25066 | 8 | 3 0 1 |
| 25 | 33.649 | 1.22211 | 26 | 2 2 4 |
| 26 | 33.788 | 1.22211 | 26 | 0 0 10 |
| 27 | 33.962 | 1.21286 | 55 | 2 1 7 |
| 28 | 34.238 | 1.20131 | 51 | 3 0 3 |
| 29 | 34.478 | 1.19275 | 71 | 3 1 0 |
| 30 | 34.75 | 1.18677 | 52 | 2 0 8 |
| 31 | 35.156 | 1.17064 | 1 | 3 1 2 |
| 32 | 36.9 | 1.11794 | 15 | 3 0 5 |
| 33 | 36.997 | 1.11556 | 35 | 2 2 6 |
| 34 | 37.125 | 1.11102 | 66 | 3 1 4 |
| 35 | 37.253 | 1.11102 | 66 | 1 1 10 |

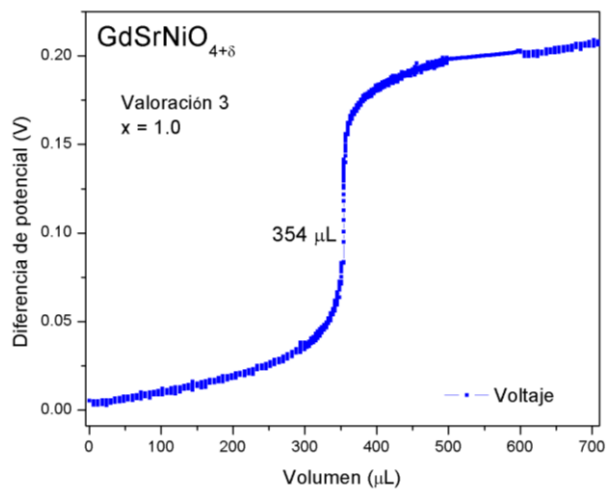
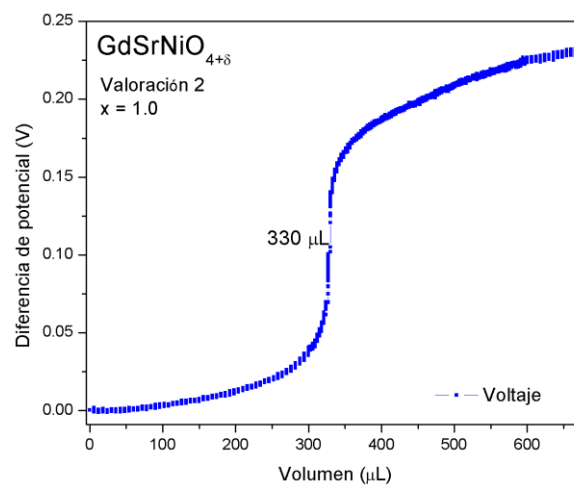
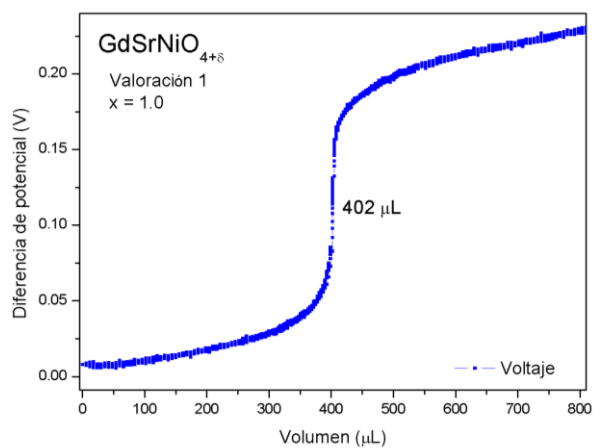
Titulaciones potenciométricas

Curvas de titulación yodométrica seguida potenciométricamente, por triplicado para tres de los compuestos de estudio.

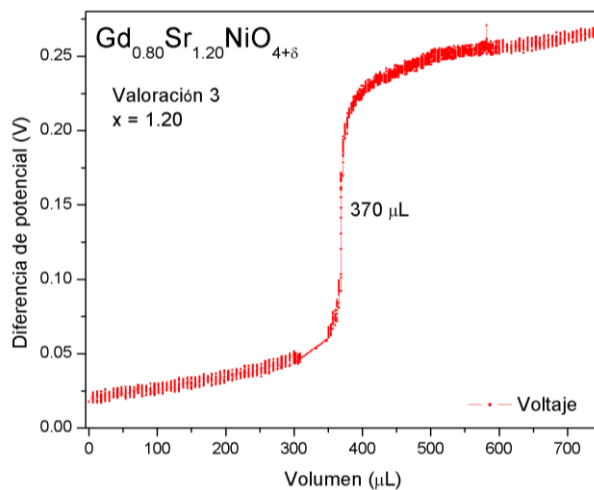
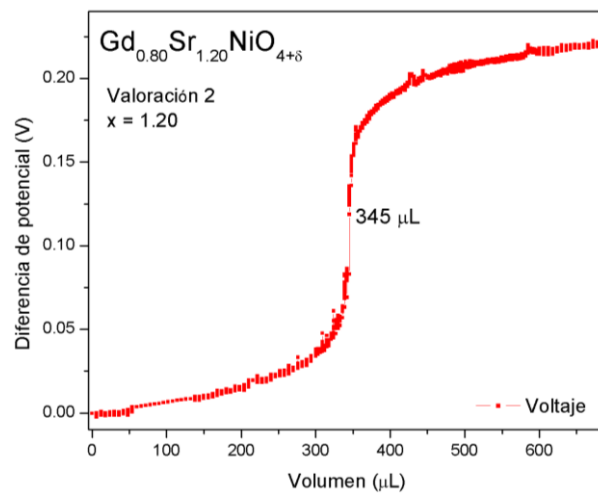
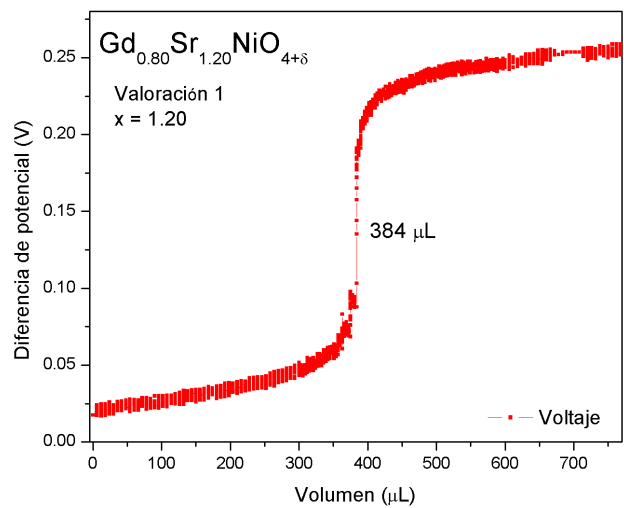
$Gd_{1.20}Sr_{0.80}NiO_{4+\delta}$



GdSrNiO_{4+δ}



$Gd_{0.80}Sr_{1.20}NiO_{4+\delta}$



FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS

SÍNTESIS

Los métodos de síntesis de las perovskitas laminares son tan variados como sus composiciones, lo que origina una gran variedad de propiedades. Entre ellos, el método de reacción en estado sólido que genera áreas superficiales menores a los métodos basados en sol-gel o similares, debido a que inician su proceso a partir de un tamaño de partícula mayor. Otros métodos a mencionar son: combustión, hidrotérmica, citratos, coprecipitación, pirólisis y complejo polimérico (Pechini).

La síntesis de fases puras con estructura Ruddlesden-Popper ha sido reportada (Attfield, 1996) cuando se utiliza el método del precursor polimérico como vía de obtención. Esta técnica se basa en la preparación de precursores altamente reactivos mediante procesos que transcurren por vía húmeda. Consiste en la disolución de una mezcla de cationes metálicos en ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), un agente quelante, en el cual los grupos carboxílicos actúan como ligantes para formar un complejo con los cationes metálicos, por encima de 100 °C se inicia la policondensación de dicho ácido, y se empieza a formar una estructura polimérica amorfa con los iones metálicos distribuidos entre sus cadenas, que conduce a la formación de gel polimérico de citrato con ayuda de etilenglicol (un alcohol polihidroxiado) (figura 22). El paso siguiente es la combustión de la resina para la eliminación de la matriz de polímero, para finalmente obtener el precursor del óxido con un alto grado de homogeneidad y dispersión.

Como se observa en la figura 22, la reacción tiene lugar en dos etapas. En un primer paso se forma un complejo tipo quelato coordinado al metal, y a continuación, se va deshidratando y polimerizando para dar lugar a un poliéster con los iones metálicos distribuidos homogéneamente (West, 1985).

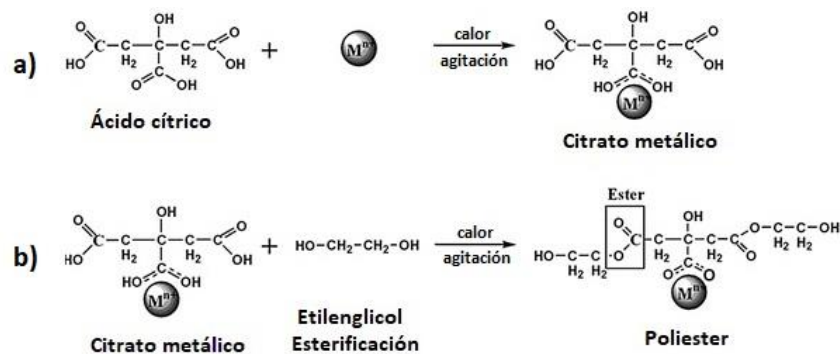


Figura 22. Esquema de reacción: a) Formación del quelato, b) polimerización.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

- **Difracción de Rayos X en Polvos**

Los rayos X que son utilizados en los experimentos de difracción se producen por una rápida desaceleración de partículas cargadas. Después de generar electrones térmicamente (generalmente por un filamento de tungsteno) estos se aceleran mediante la aplicación de una diferencia significativa de potencial, del orden de algunos kV (por ejemplo, 30-40 kV). Posteriormente, estos electrones se hacen incidir sobre un blanco metálico (ánodo) continuamente enfriado, en este caso se utilizó molibdeno, de manera que parte de su energía ioniza algunos de los átomos del blanco dejando huecos en niveles de baja energía. Otra parte de su energía se transmite a electrones de orbitales de baja energía que pasan a un estado de excitación ($2p$ o $3p$) durante un corto tiempo, $t \approx 10^{-8}$ segundos, después del cual llenan los huecos de baja energía ($1s$). Debido a la energía excedente del electrón, ocurre la emisión de un fotón de rayos X.

Ya que las transiciones entre niveles electrónicos tienen valores fijos de energía, la longitud de onda de los rayos X generados que guarda la relación sencilla $E = hc/\lambda$ con aquella, es característica del elemento que conforma el blanco utilizado.

El espectro de rayos X emitido por un elemento está constituido (figura 23) por un continuo de radiación de distintas longitudes de onda en un amplio intervalo espectral (correspondiente a la radiación de frenado (Bremsstrahlung), no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen unos máximos que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

El molibdeno presenta las siguientes longitudes de onda para sus transiciones características K_{α} y K_{β} (Department of Commerce, 2020):

$$\begin{aligned} L \rightarrow K: 2p \rightarrow 1s & \quad K_{\alpha 1} = 0.7093 \text{ \AA} \\ & \quad K_{\alpha 2} = 0.7136 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M \rightarrow K: 3p \rightarrow 1s, & \quad K_{\beta 1} = 0.6323 \text{ \AA} \\ & \quad K_{\beta 3} = 0.6328 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La transición de K_{α} , debido a las reglas de selección, ocurre con mucha más frecuencia que la transición K_{β} y al ser más intensa, es la que se utiliza en los experimentos de XRD. En realidad la transición K_{α} es un doblete debido a la pequeña diferencia de energía para los posibles estados del espín del electrón $2p$.

Debido al arreglo atómico estructural de un cristal, este debe ser capaz de dispersar aquella radiación cuya longitud de onda sea del orden de su distancia interatómica. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, cuando esta es constructiva el resultado es la difracción, que produce un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la *ley de Bragg* (ec. 35). La cual postula (figura 23) que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm.

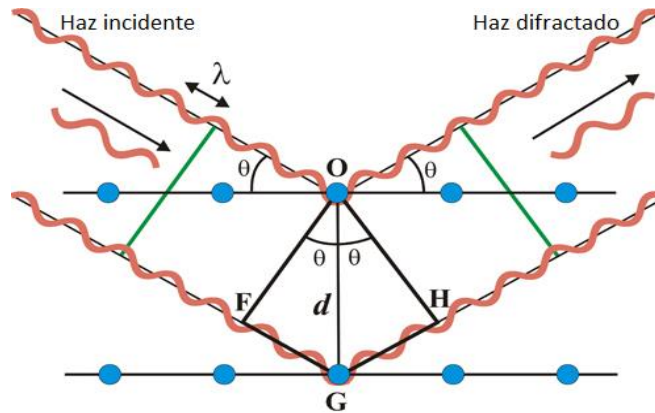


Figura 23. Interacción entre los Rayos X y la estructura cristalina de un material.

Para que exista difracción constructiva es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda, antes y después de la reflexión) corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente.

Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ):

$$FG + GH = n \lambda \quad (59)$$

Pero $FG = GH$, y $\text{sen } \theta = FG / d$

Es decir: $FG = d \text{sen } \theta$

Con lo que la expresión (59) se convierte en:

$$2 d \text{sen } \theta = n \lambda \quad (60)$$

Para todos los ángulos diferentes de θ , tienen lugar interferencias destructivas.

• Refinamiento estructural por el método de Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados.

Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, entre otros.

Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de cuadrados mínimos, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

La función objetivo a minimizar en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i(ops) - y_i(calc))^2 \quad (61)$$

donde $W_i = 1/y_i(ops)$ es el peso respectivo dado a las intensidades, $y_i(ops)$ es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, $y_i(calc)$ es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la suma se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

Las intensidades calculadas $y_i(calc)$ son determinadas a partir de los $|F_{hkl}|^2$, que son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo:

$$y_i(calc) = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} A + y_i(b) \quad (62)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector, así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, L contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, φ es una función del perfil para el pico asociado a una la reflexión de Bragg, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación de ellas (pseudo – Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría. $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_{hkl}$, O_{hkl} es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción.

En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano-Parrish de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala, F_{hkl} es el factor de estructura para la hkl -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (63)$$

donde: h, k, l son los índices de Miller para la j -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica del parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo.

Se pueden distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma:

Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura. Estos factores depende la función de la densidad electrónica, $\rho(xyz)$, que es la que define la localización de los átomos, por lo tanto será proporcional a la intensidad de los picos en el difractograma (ec. 63).

Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija (slit) para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.

Factores de la muestra. Entre los que se pueden clasificar la absorción, el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitos.

Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld, algunas de las funciones que se utilizan para modelar la forma de los picos son la función Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo – Voigt (pV) que está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana y la función Pseudo – Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings ($TCHZ$) (Ramón García, 2007).

El proceso de refinamiento ajustará los parámetros refinables hasta que el residuo (S_y) se minimice en cierto sentido; es decir, se obtendrá un mejor ajuste entre todo el patrón calculado y todo el observado.

Los criterios de ajuste más utilizados son:

El residuo del patrón pesado, R_{wp} , muestra el progreso del refinamiento, pues toma en cuenta la función que se está minimizando.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2}{\sum W_i (y_i (obs))^2} \right]^2 \quad (64)$$

El valor esperado, R_{exp} , son conteos estadísticos que reflejan la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (65)$$

N: número de datos observados
P: números de parámetros a refinar

La bondad del ajuste, χ^2 , es la relación entre el residuo del patrón pesado y el valor esperado. Es mejor el ajuste se encuentra cuando este valor se acerca más a 1, muy raramente logrado (von Dreele, 2014).

$$\chi^2 = \frac{R_{exp}}{R_{exp}} \quad (66)$$

Los valores antes mencionados pueden ser útiles para evaluar los pasos que se están siguiendo en el proceso de refinamiento, pero debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de χ^2 puede deberse a un alto valor de R_{exp} debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{exp} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio pero no se deben olvidar los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld, que son, el ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado, para ello se debe observar la gráfica con la diferencia de estos dos últimos y el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento (Petrick Casagrande and Blanco, 2004)

- **Titulaciones yodométricas**

La yodometría es uno de los métodos de valoración redox más importantes y simples. El yodo reacciona directa, rápida y cuantitativamente con muchas sustancias orgánicas e inorgánicas. Gracias a su potencial redox relativamente bajo, independiente del pH, y a la reversibilidad de la reacción yodo/yoduro, la yodometría se puede usar tanto para determinar la cantidad de agentes reductores (mediante valoración directa con yodo) como de agentes oxidantes (mediante valoración de yodo con tiosulfato), que es la que se discutirá y se empleará en este trabajo. En todos los casos, se puede utilizar el mismo método simple y confiable de detección de punto final, basado en el complejo de almidón

azul; sin embargo, también es posible utilizar métodos electroquímicos para la determinación del punto final de la reacción.

Las yodometrías son presentadas en diferentes trabajos como un método apropiado para determinar la concentración de metales de transición en compuestos sólidos (D. Singh, 1961) (Chen *et al.*, 1996), no obstante, la desventaja de este método es su pobre selectividad y especificidad.

En este trabajo, también se siguieron las valoraciones por medio de potenciometría, que en definición, es un método analítico electroquímico basado en la medida de la diferencia de potencial entre electrodos sumergidos en una disolución, siendo el potencial de uno de los electrodos función de la concentración de determinados iones presentes en la disolución. La medida de los potenciales de electrodo permite obtener de forma directa la concentración de una sustancia o seguir su evolución a lo largo de una reacción química (reacción de titulación) (Skoog-West-Nieman, 1992).

En las reacciones de titulación es necesario que la estequiometría sea conocida y no tenga cambio; el equilibrio debe ser rápidamente establecido y sin reacciones secundarias, así como mínimos errores de detección del punto final y que este sea muy cercano al punto de equivalencia. El punto de equivalencia de la reacción (figura 24), se determina por la aparición de un punto de inflexión en la curva de valoración.



Figura 24. Representación gráfica de una valoración potenciométrica. Determinación del punto final.

Una valoración potenciométrica es una valoración basada en la medida del potencial de un electrodo indicador adecuado en función del volumen agregado de un “valorante”.

Este tipo de análisis proporciona resultados más fiables que cuando usamos indicadores químicos, como el almidón, debido a la turbidez o color que pueden llegar a presentar algunas disoluciones donde se efectúa una reacción.

El *electrodo de referencia* es una semicelda con un potencial de electrodo conocido, no tiene ningún cambio y es independiente de la composición de la disolución del analito. Debe ser resistente, fácil de montar y debe mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes. El que se utilizó en este trabajo fue un electrodo de plata/cloruro de plata (figura 25), que consta de un alambre de plata sumergido en una disolución de KCl saturada de cloruro de plata (3M).

El equilibrio que ocurre en el electrodo es el siguiente:



El electrodo de plata/cloruro de plata es el electrodo de referencia más ampliamente utilizado y su potencial a 25° C es 0.222 V.

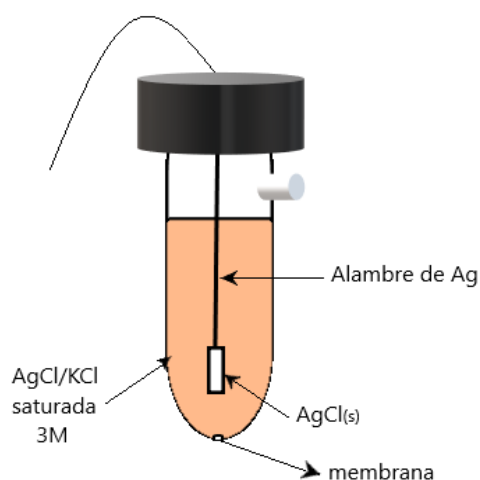


Figura 25. Electrodo de referencia Ag/AgCl.

Existe una clase de *electrodos indicadores metálicos* que son inertes para los sistemas redox (óxido-reducción). Entre estos se encuentra el electrodo de oro, de paladio, de carbono y el de platino que fue el que se utilizó en este trabajo. Y son usados debido a su alta sensibilidad y selectividad.

Normalmente el método potenciométrico requiere volúmenes de las disoluciones de la muestra y del titulante, en algunas ocasiones grandes, dependiendo de la concentración de la muestra, lo cual lleva al procedimiento a mayores valores de incertidumbre; por esta razón se implementó la micro-titulación, esto es una optimización del método, en la

que se obtiene una mayor sensibilidad, rapidez y el uso de cantidades pequeñas de disolución de muestra y del agente titulante. El principio de ésta técnica es el mismo que utiliza la titulación potenciométrica pero reduciendo considerablemente las cantidades de volumen de las disoluciones que se utiliza para conocer las concentraciones de la sustancia de interés.

En este caso se pretende conocer la concentración de Ni³⁺ (oxidante) presente en los sistemas (en disolución acuosa, pH ácido y atmósfera inerte) que se estudian en este trabajo, por medio de titulaciones yodométricas (método indirecto) en donde los oxidantes en medio ácido son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro y se determina el yodo liberado con un reductor estándar, como el tiosulfato de sodio, seguidas por formación de complejos y por potenciometría.

- **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ó XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)**

La espectroscopia de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra, además la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados.

XPS es una técnica poderosa para determinar los niveles de energía en átomos y moléculas. Es particularmente útil para estudiar superficies porque los electrones que se producen no son muy energéticos (generalmente su energía es de $E \ll 1$ keV), son rápidamente absorbidos por la materia sólida y no pueden escapar fácilmente (MEF, 2004).

En esta técnica, un fotón de energía $h\nu$ incide sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provocando, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (figura 26a):

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi \quad (68)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_k la energía cinética del fotoelectrón producido, Φ la función de trabajo asociada al espectrómetro y E_B la energía de enlace (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (figura 26b).

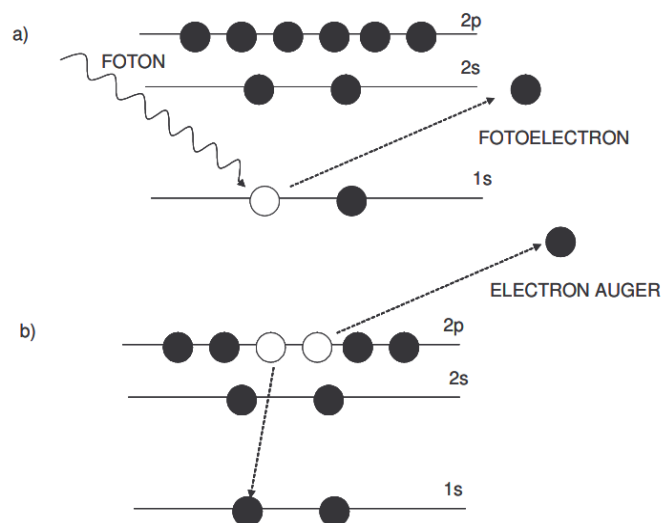


Figura 26. Diagrama del proceso fotoeléctrico, a) emisión de fotoelectrón, b) emisión de electrón Auger.

Por lo tanto, en la aproximación más simple, la distribución de energía de los fotoelectrones debe corresponder a la distribución de energía de los estados de electrones en la superficie sólida (Universidad Nacional de la Plata, 2012).

El éxito de esta técnica para sondear la estructura local de superficies sólidas, es debido a que las energías de enlace de los electrones pueden variar según el entorno inmediato del átomo particular y su estado de carga u oxidación. La idea es medir el "desplazamiento químico" de un átomo, en relación con un estándar, y así obtener información sobre la estructura local, como se ejemplifica en la figura 27 (West, 1985).

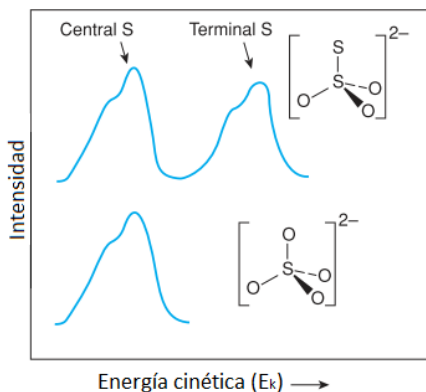


Figura 27. Espectro XPS 2p de S en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y Na_2SO_4 . Cada señal es un doblete debido a los dos estados espín-orbital, 1/2 y 3/2 del orbital 2p (West, 1985).

Una forma de medir la energía cinética de los fotoelectrones es dejarlos pasar a través de un campo esféricamente simétrico que se crea entre dos electrodos hemisféricos (figura 28). En este campo, los electrones con diferentes energías seguirán caminos con diferentes radios, es decir, los electrones poseen valores dispersos de energía en un cierto intervalo, de modo que es posible registrar un espectro de energía (MEF, 2004).

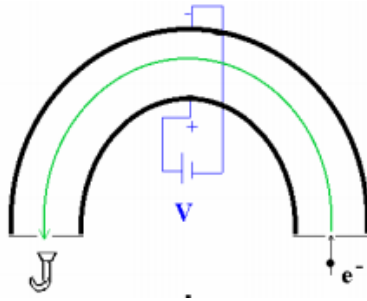


Figura 28. Arreglo para la detección de fotoelectrones (E. de Jesús, s.f.).

TRANSPORTE ELÉCTRICO

- Resistencia eléctrica

La resistencia eléctrica es una propiedad de un material que cuantifica la oposición al paso de corriente, esta oposición es debido a que los portadores de carga (electrones, huecos o iones) se encuentran con ciertas “dificultades” para desplazarse dentro del sistema del que forman parte. Es muy útil en la clasificación de metales, semiconductores y aislantes.

La resistencia de un material depende de varios factores, entre los que se puede incluir las impurezas del sistema, factores ambientales como la temperatura y la humedad y factores geométricos como la longitud y la sección transversal, por este motivo, es recomendable estudiar la resistividad eléctrica, la cual es una propiedad intrínseca de cualquier sistema y no tiene dependencia con la geometría, sin embargo, no siempre se logra obtener el sistema de estudio con las dimensiones apropiadas, debido a la dureza de las muestras en las condiciones de trabajo, pues frecuentemente es difícil la manipulación de estas.

La determinación de la resistividad o conductividad de una muestra es de gran utilidad en muchos experimentos y aplicaciones y existen muchos métodos para determinarla,

pero la técnica puede variar según el tipo, la forma del material y la magnitud de la resistencia.

Generalmente, la resistencia R se determina midiendo la caída de voltaje V entre dos electrodos en los que circula una corriente I definida en la muestra (experimento a dos puntas) (figura 29a), haciendo uso de la ley de Ohm (ec. 44). Sin embargo, la relación de este valor con la resistencia de la muestra suele ser incorrecta, ya que incluye intrínsecamente las resistencias de los contactos, en las posiciones de las puntas que están en serie con la resistencia de la muestra. Este problema fue encontrado y resuelto por primera vez en 1915 por Frank Wenner, mientras intentaba medir la resistividad del planeta Tierra. Wenner propuso una geometría en línea de cuatro puntos (4P) (figura 29b) para minimizar las contribuciones causadas por el alambre y/o contactos. En 1954, se utilizó esta idea de una geometría 4P para medir la resistividad ρ de una muestra de un semiconductor (Valdes, 1952) y desde 1975 este método se estableció en toda la industria de la microelectrónica como un procedimiento de referencia de la Sociedad Estadounidense de Pruebas y para las Normas de materiales (Miccoli *et al.*, 2015).

El método de 4 puntas hace uso de dos circuitos vinculados, en el cual se colocan cuatro puntas de cobre, que se contactan con la muestra mediante una emulsión de plata metálica que actúa como adherente (figura 29b). Por un circuito se hace circular la corriente (circuito exterior) y por el otro circuito se mide la caída de potencial (circuito interior de la figura) donde prácticamente no circula corriente. Por lo que el método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los alambres y potenciales de contacto (Gil, 2013).

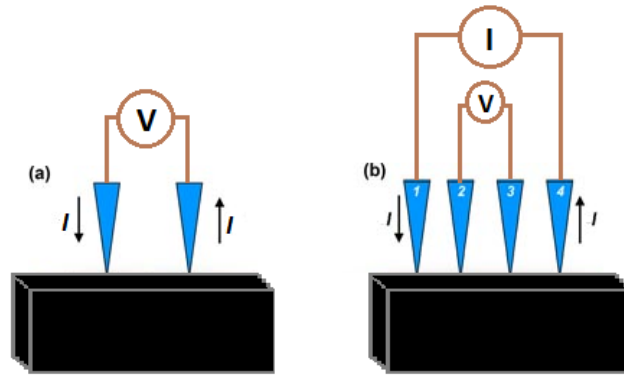


Figura 29. Esquema de un experimento de resistencia eléctrica (a) 2 puntas y (b) arreglo a 4 puntas.

$$R = \frac{V}{I}; \quad [\Omega] = \frac{[V]}{[A]} \quad (69)$$

- **Densidad de estados (DOS)**

El análisis de Densidad de Estados se define de modo que $D(E)dE$ es el número total de estados electrónicos con energías comprendidas en el rango infinitesimal entre E y $E + dE$, dividido por el volumen del cristal. Se puede demostrar que, en una dimensión, la densidad de estados es inversamente proporcional a la velocidad de grupo:

$$D(E) = \frac{dk}{d\omega} = (\text{Volumen}_{\text{grupo}})^{-1} \quad (70)$$

donde $k = \frac{n\pi}{a}$ (n es un número entero y a es el parámetro de red) es el vector del espacio recíproco y ω corresponde a la frecuencia de la función de onda.

En tres dimensiones el cálculo se complica y la expresión para la densidad de estados se puede expresar como:

$$D(E) = \int_{S_n(E)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla E_n(k)|} \quad (71)$$

Donde dS es el elemento diferencial de superficie en el espacio recíproco para una superficie de energía constante.

La distorsión de la relación de dispersión que se produce en los límites de las zonas de Brillouin (figura 30) debido a la formación de estados estacionarios en un potencial cristalino, da lugar a una acumulación de los estados de energía en los bordes de las bandas: la densidad de estados es sensiblemente mayor en estas zonas que en el centro de las bandas.

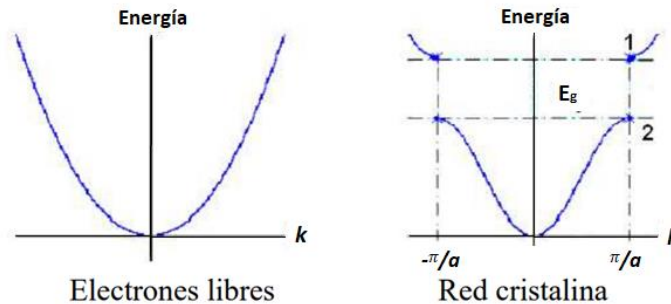


Figura 30. Relaciones de dispersión energética para electrones libres y para un cristal.

Debido a la complejidad del cálculo de densidad de estados, se utilizó el código WIEN2K para la determinación de estos, el cual permite realizar cálculos de estructura electrónica de sólidos utilizando la teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*). Se basa en el potencial completo (linealizado) aumentando de ondas planas (*(L)APW*) más el método de orbitales localizados (*lo*), uno de los esquemas más precisos para los cálculos de estructura de banda. *WIEN2K* es un esquema totalmente electrónico que incluye efectos relativistas (P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, 2001).

MAGNETISMO

Los materiales que exhiben propiedades magnéticas; más allá del diamagnetismo (el cual presentan todas las sustancias), tienen algunos electrones desapareados en las capas de valencia. Los electrones no apareados pueden tener tanto movimiento de espín como orbital, que juntos generan un momento magnético asociado a los electrones. El comportamiento magnético está restringido principalmente a compuestos de metales de transición y lantánidos, la mayoría de los cuales poseen electrones d y f no apareados, respectivamente, de los cuales ya se habló con mayor detenimiento.

La magnetometría, en general, se refiere a medir la magnetización M o el momento magnético μ de una sustancia. Dado que ambas son cantidades vectoriales, se debe tener presente que la magnetometría a menudo mide sólo una componente del vector de magnetización (generalmente z).

Existen diferentes técnicas experimentales para medir la magnetización, en la mayoría de ellas se obtienen resultados que pueden ser convertidos en susceptibilidad modulando el campo externo aplicado a la muestra y registrarlo en función de una respuesta de χ (ec. 4). El dispositivo de interferencia cuántica de superconducción, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), es uno de los dispositivos que es ampliamente utilizado para este objetivo, el cual es muy efectivo y sensible para medir propiedades magnéticas.

El magnetómetro SQUID es un detector muy sensible del flujo magnético Φ y se basa en la cuantificación de este flujo en el interior de un anillo superconductor, de manera que éste sólo puede adoptar valores que sean múltiplos enteros de un valor denominado fluxón. El flujo que equivale a un fluxón viene dado por la expresión:

$$\frac{hc}{2\pi} = 2 \times 10^7 \text{ Oe} \cdot \text{cm}^2 \quad (72)$$

El magnetómetro SQUID consta de cuatro espiras superconductoras, agrupadas, formando una bobina de 3 cm de longitud, en cuyo interior el flujo magnético se mantiene constante. Cuando se introduce la muestra, se produce una variación en dicho flujo que se traduce en una corriente; ésta es transmitida al dispositivo SQUID, que consiste en un anillo superconductor con una unión de Josephson (figura 31). A través de esta unión, mediante una bobina acoplada, se suministra la corriente suficiente para restablecer el flujo magnético existente en el interior de la bobina antes de introducir la muestra. El voltaje necesario es directamente proporcional a la magnetización de la sustancia objeto de estudio. Para realizar las medidas se promedian las señales

obtenidas al introducir y sacar la muestra dos veces consecutivas del interior de la bobina (Marcon and Ostanina, 2012).

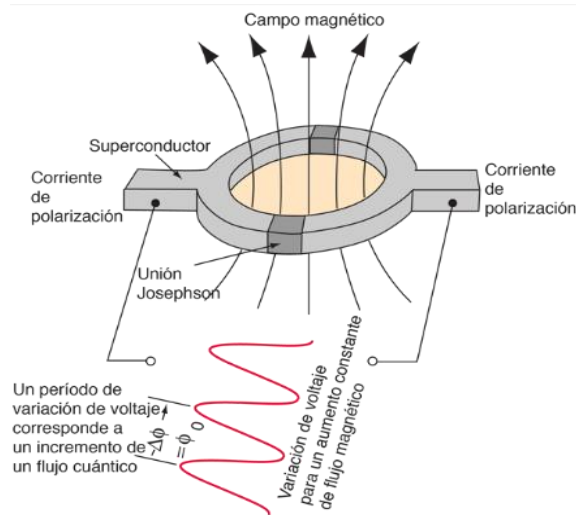


Figura 31. Principio de un magnetómetro SQUID (E. de Jesús, s.f.).

Se le conoce como unión Josephson a dos superconductores separados por una delgada capa aislante que pueden experimentar un efecto túnel en los pares de Cooper de electrones a través de ella. Los pares Cooper en cada lado de la unión pueden ser representados por una función de onda similar a la función de onda de partícula libre. Por el efecto Josephson continuo, en la unión y en ausencia de tensión, puede fluir una corriente proporcional a la diferencia de fase de las funciones de onda. De igual manera, por este efecto, una unión Josephson oscilará con una frecuencia característica que es proporcional al voltaje a través de la unión (figura 32). Dado que las frecuencias se pueden medir con gran precisión, el dispositivo de unión Josephson se ha convertido en la medida estándar de voltaje.

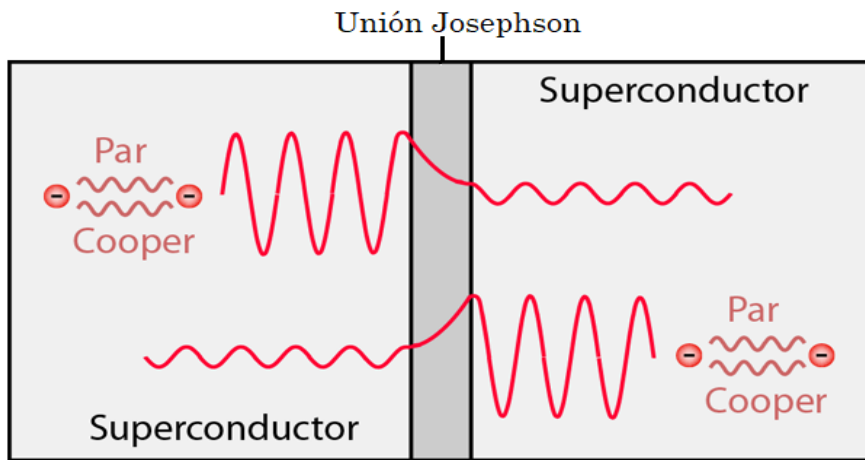


Figura 32. Efecto Cooper en unión de Josephson (E. de Jesús, s.f.).

La función de onda que describe un par Cooper de electrones en un superconductor, es una exponencial, al igual que la función de onda de partícula libre. De hecho, todos los pares Cooper en un superconductor en ausencia de corriente, pueden ser descritos por una función de onda única, debido a que todos los pares tienen la misma fase, "fase coherente" (Clarke, 1994). Si dos superconductores están separados por una delgada capa aislante, entonces en los pares de Cooper puede presentarse el fenómeno conocido como efecto túnel, sin romper los pares. Para su explicación, se contempla esta condición como las funciones de onda de los pares de Cooper, en cada lado de la unión, penetrando en la región aislante y "acoplándose" en fase. Bajo estas condiciones, fluirá una corriente a través de la unión en ausencia de un voltaje aplicado, conocido como efecto Josephson continuo o de DC.