

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



*TESIS*

**INTERACCIÓN DE LA QUÍMICA ESTRUCTURAL Y MAGNETISMO EN  
PEROVSKITAS, UN ESTUDIO DE  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd)**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR:

**ROBERT PARIÁ SENA**

ASESOR:

Dr. Walter Francisco Estrada López

LIMA – PERÚ

2019

**Dedicado a mi madre que está en el cielo,  
A mi padre, a mis hermanas y a mi hermano,  
A mi familia,  
A mis amigos**

## Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas y organizaciones que colaboraron e hicieron posible la realización de este trabajo de investigación. Empiezo agradeciendo a mi asesor de esta tesis, al Profesor Dr. Walter Estrada López por haberme aceptado como asesor de esta tesis, estoy muy agradecido por sus valiosos comentarios, sugerencias y discusiones para poder terminar esta tesis de investigación.

En seguida, me gustaría agradecer a la Profesora Dra. Joke Hadermann, quien fue mi asesora de mi tesis de doctorado, con quien publicamos este artículo, muchas gracias profesora Joke por haberme permitido utilizar los resultados de esta publicación y por su valiosísima contribución a este artículo de investigación, para poder obtener mi título de Licenciatura en Física, además me gustaría agradecer al Profesor Dr. Gustaaf Van Tendeloo quien fue mi co-asesor de tesis de doctorado, gracias por su constante apoyo profesor Staff, también me gustaría agradecer a todo el personal del grupo de Electron Microscopy for Materials Science (EMAT) de la Universidad de Antwerp-Bélgica: a los profesores: Dirk Van Dyck, Nick Schryvers, Sara Bals, Jo Verbeeck, Sandra van Aert, Dirk Lamoen, Tomas Altanzis, y a los miembros no permanentes: Dr. Iván Lobato, M.Sc. Abner Velásquez, Dr. Armand Bécke, Dra. Eva Bladt, Dra. Nathalie Claes, M.Sc. Marnik Berx, M.Sc. Mylene Hendrickx, Dra. María Batuk, M.Sc. Carolien Callaert, M.Sc. Gunnar Lumbeek, M.Sc. Annelies De Wael, M.Sc. Thais Milagres de Oliviera, Dr. Giulio Guzzinati, Dr. Annick De Backer, Dr. Nicolas Gauquelin, M.Sc. Saeid Pourbabak, Dr. Vahid Samaee, Dr. Andrey Orekhov, Hilde Evans, Liesbet Laurens, Tine Derez, Stijn Van den Broeck, Nicolaas Lousberg, Lydia Cassiers, Koen De Cauwsemaecker, etc. por intermedio de sus personas me gustaría agradecer a la Universidad de Antwerp, por haberme acogido por 4 años como estudiante de doctorado y por haberme dado todas las facilidades, y por haberme permitido utilizar los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) para la caracterización de las muestras  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) y de otras muestras más que fueron parte de mi tesis doctoral.

Además, me gustaría agradecer al Profesor Dr. Peter Battle, quien fue uno de los colaboradores que contribuyó bastante con mi tesis de doctorado, y por su valiosísima contribución a este artículo de investigación, de la misma manera me gustaría agradecerles al Dr. Chun-Mann Chin y a la Dra. Emily C. Hunter, agradecer por intermedio de sus personas al grupo de Química Inorgánica de la Universidad de Oxford, por haber sintetizado los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) en sus instalaciones y por las caracterizaciones de estas muestras por otras técnicas tales como: difracción de polvos de rayos X, difracción de polvos de neutrones y magnetometría.

Agradecer al Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) al Profesor Dr. Orlando Pereyra, por haberme ayudado con la parte administrativa de la tesis y por su amistad hacia mi persona, y al Profesor Dr. Juan Rodríguez por haberme encargado para administrar algunos de los equipos del Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología, agradecer a todos los Profesores de la Facultad de Ciencias por su amistad hacia

mi persona, solo mencionaré a algunos de los profesores, en orden alfabético: Dr. Percy Abanto, Dr. Marcos Alania, Dr. Hugo Alarcón, Dr. Domingo Aliaga, M.Sc. Jesús Amoretti, M.Sc. José Ampuero, M.Sc. Juan Asmat, Dr. Joseph Beltrán, Dr. Manuel Brocca, M.Sc. Alex Caballero, M.Sc. Eduardo Castillo, M.Sc. Edward Carpio, Dr. Germán Comina, Dr. José Díaz, M.Sc. Henry Díaz, Dra Carmen Eyzaguirre, M.Sc. Pilar García, Dr. Abel Gutarra, Dr. Manfred Horn, Lic. Henri Huanca, M.Sc. Clemente Luyo, Dr. Héctor Loro, M.Sc. Omar Molina, Dr. Rosendo Ochoa, M.Sc. Américo Orcohuaranca, Dr. Daniel Paredes, Dr. Gino Picaso, Dra. María Quintana, M.Sc. Sandro Rodríguez, Ing. Oswaldo Rojas, Lic. Circe Rondinel, Dr. Heriberto Sánchez, Dr. Luis Sánchez, Dr. Javier Solano, Dr. José Solís, Dr. Daniel Soto, Dr. Arturo Talledo, Dr. Julio Tello, Dr. Robinson Vásquez, M.Sc. Edgar Vidalón, etc. Agradecer a los integrantes del grupo de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias-UNI: Lic. Marielena Velazco, Lic. Gabriela Poma, Lic. Tatiana León, M.Sc. Harry Rivera, M.Sc. Piere Ramos, Lic. Elmer Gastelo, etc. Además, me gustaría agradecer, a todo el personal administrativo y a todos los trabajadores de la Facultad de Ciencias-UNI, solo mencionaré a alguno de ellos: Elena Ascanio, Santiago Chong, Patricia Curi, Maritza Dietz, Andrea Hidalgo, María Loayza, Juan Pajuelo, Victor Quinde, Mabel Rosales, Zoila Vásquez, Calisto Velásquez, Hans Yoplac, Amed Zamora, Esnaider Zamora, etc. Me gustaría agradecer a la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), por haberme acogido en sus instalaciones para la realización de esta tesis. Agradecer a los profesores y personal administrativo de Ciencias de la Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas (UPC) por su ayuda y amistad, a los profesores: Anthony Macedo, Lily Arrascue, Luis Reyes, Jorge de la Flor, Fernando Sotelo, Efraín Huamaní, Rocío Lobato, Fabiola Amaya, Enrique Ventura, Gabriel Bautista, Oscar Castañeda, Diana Vásquez, Melissa Medina, Sandra Zambrano, Celso Manrique, Carlos Ramos, Carlos Quisihualpa, Carlos Calderón, José Alvarez, Milner Pachari, Oscar Miculicich, Edward Romero, Gustavo Anchiraico, Martín Sandoval, Giancarlo Guerra, Nelly Del Carpio, etc.

También, aprovecho para agradecer a todos mis amigos por su amistad y que de alguna manera han contribuido para la realización de esta tesis, solo mencionaré a algunos de ellos: a mí enamorada MSc. Lucila Menacho Rodríguez por sus valiosos comentarios, por estar motivándome constantemente y por su bonita amistad, Dr. Ricardo Egoavil por haberme ayudado durante mi doctorado, Dra. Julieta Cabrera, MSc. Grisel García, por sus valiosas sugerencias, Dra. Nicolaza Pariona, Lic. Wilson Carhuapoma, etc.

Por último pero por eso no menos importante, agradezco a mis padres Adalberto Paria, Beatriz Sena, a mi hermano B.Sc. Carlos Paria, a mis hermanas Yéssica Paria, B.Sc. Denise Paria, a mi cuñado Edward Alayo, y a mi sobrino Brayam Alayo, a mis abuelitos Demetrio Sena y Rosa Caya, a mis tíos: Julian Sena, Rolando Sena, Ing. Clay Sena, Avilo Paria, Richard Chávez, Susana Silva, Juanita Machco, Rosaura Sena, Alicia Sena, Yovana Sena, a mis primos(as): Lorena Paria, B.Sc. Cindy Paria, Ing. Christian Oncoy, B.Sc. Jackeline Oncoy, Karina Sena, Willy Sena, Gunter Sena, Ricardo Aliaga, Fernanda Aliaga, Ricardo Chávez, Rodrigo Chávez, etc y en general a toda mi familia, por su constante apoyo hacia mi persona y muchas gracias a cada uno de ustedes.

## Resumen

En el presente trabajo de investigación, se ha investigado las propiedades estructurales y magnéticas de tres diferentes tipos de perovskitas  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (La, Pr, Nd), usando varias técnicas: difracción de polvos de rayos X (XRPD), difracción de polvos de neutrones (NPD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y magnetometría, para establecer una relación entre sus estructuras y sus propiedades magnéticas. Estos materiales son potencialmente aplicables como materiales espín-glass.

Las siguientes muestras policristalinas  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd) fueron sintetizados por métodos cerámicos estándar, y caracterizados por una combinación de diferentes técnicas entre ellos: XRPD, NPD, TEM y magnetometría. Los siguientes compuestos  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ ,  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , y  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  adoptan una estructura monoclinica tipo perovskita con  $a \sim 5.50$  Å,  $b \sim 5.56$  Å,  $c \sim 7.78$  Å,  $\beta \sim 90.1^\circ$ , con un grupo espacial  $P2_1/n$ . De los dos tipos de octaedros (sitios seis veces coordinados), uno de ellos es ocupado completamente por (Ln=Pr) o predominantemente (Ln=La, Nd) por  $\text{Ni}^{2+}$  y el otro por  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{W}^{6+}$  en una razón de aproximadamente 1:2. Ninguno de los compuestos muestra orden magnético de largo alcance a 5 K. Los datos de magnetometría muestran que los momentos magnéticos de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  forman un espín-glass debajo de aproximadamente 30 K en cada uno de los casos. Los momentos magnéticos de  $\text{Pr}^{3+}$  en  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  también se enfrían pero los momentos magnéticos de  $\text{Nd}^{3+}$  en  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  no se enfrían. Este comportamiento es contrastado con estos observados en otros perovskitas  $(A,A')_3B_2B'O_9$ .

### Abstract

In this research work, I have investigated the structural and magnetic properties of three different type of perovskites  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (La, Pr, Nd), by using different techniques: X ray powder diffraction (XRPD), neutron powder diffraction (NPD), transmission electron microscopy (TEM) and magnetometry, in order to establish a relation between their structures and their magnetic properties. Those materials are potentially applicable as a spin-glass materials.

Polycrystalline samples of  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd) have been synthesized by standard ceramic methods and characterised by a combination of XRPD, NPD, TEM and magnetometry. Each composition adopts monoclinic, perovskite-like structure with  $a \sim 5.50$ ,  $b \sim 5.56$ ,  $c \sim 7.78$  Å,  $\beta \sim 90.1^\circ$  in space group  $P2_1/n$ . Of the two crystallographically distinct six-coordinate sites, one of them is occupied completely by (Ln=Pr) or predominantly (Ln=La, Nd) by  $\text{Ni}^{2+}$  and the other by  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{W}^{6+}$  in a ratio of approximately 1:2. None of the compounds shows long-range magnetic order at 5 K. The magnetometry investigation show that the magnetic moments of the  $\text{Ni}^{2+}$  cations form a spin-glass below  $\sim 30$  K in each case. The  $\text{Pr}^{3+}$  moments in  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  also freeze but the  $\text{Nd}^{3+}$  moments in  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  do not. This behaviour is contrasted with that observed in other  $(A,A')_3B_2B'O_9$  perovskites.

## Tabla de Contenidos

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	5
Abstract.....	6
Tabla de contenidos.....	7
CAPÍTULO I.....	9
I.1. Introducción.....	9
I.2. Objetivo de la Tesis.....	10
CAPÍTULO II.....	11
II.1. Fundamento Teórico.....	11
II.1.1. Definición de las Perovskitas.....	11
II.1.2. Perovskitas Nanocerámicos.....	11
II.1.3. Factor de Tolerancia.....	12
II.1.4. Distorsiones en la Orientación de los Octaedros en las Perovskitas.....	12
II.1.5. Notación de Glazer.....	12
II.1.6. Ordenamiento en Perovskitas.....	13
II.1.6.1. Ordenamiento sal de roca.....	13
II.1.6.2. Ordenamiento columnar.....	13
II.1.6.3. Ordenamiento laminar.....	13
II.1.7. Propiedades Físicas de las Perovskitas.....	13
II.1.7.1. Propiedades Magnéticas en las Perovskitas.....	14
II.1.7.2. Ordenamiento de Carga, Orbital y Espín.....	14
II.1.8. Perovskitas Dobles.....	16
II.1.9. Aplicaciones Tecnológicas de las Perovskitas.....	17
II.1.10. Propiedades Magnéticas de las Perovskitas $AA'BB'O_6$ .....	18
II.1.10.1. Introducción al Magnetismo en las Perovskitas.....	18
II.1.10.2. Descripción Magnética de los Iones y Átomos.....	19
II.1.10.2.1. Diamagnético.....	19
II.1.10.2.2. Paramagnético.....	19
II.1.10.2.3. Ferromagnetismo.....	20
II.1.10.2.4. Antiferromagnetismo.....	21
II.1.10.2.5. Ferrimagnetismo.....	21
II.1.10.2.6. Espín-Glass.....	22
II.2. Técnicas Empleadas.....	23
II.2.1. Difracción de Polvos de Rayos X (XRPD).....	24
II.2.1.1. Generación de Rayos X.....	24
II.2.1.2. La Ley de Bragg en el Espacio Directo.....	25
II.2.1.3. La Ecuación de Bragg en el Espacio Recíproco.....	26
II.2.1.4. Esfera de Ewald.....	26
II.2.1.5. Medida del Tamaño del Cristal.....	27
II.2.2. Difracción de Neutrones.....	28
II.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	29
II.2.3.1. Formación de Imagen en un TEM.....	32

II.2.3.1.1. Mecanismos de Contraste.....	33
II.2.3.1.2. Interpretación de Imagen.....	33
II.2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM).....	35
II.2.3.2.1. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido.....	36
II.2.3.2.2. Teoría de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido.....	37
II.2.4. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	43
II.2.4.1. Introducción.....	43
II.2.4.2. Un Poco de Historia.....	44
II.2.4.3. La Física de los Procesos.....	44
II.2.4.3.1. Interacción electrón-muestra.....	44
II.2.4.3.2. Electrones Secundarios.....	44
II.2.5. Caracterización Magnética-Dispositivo de Interferencia Cuántico Superconductor (SQUID) (Magnetometría).....	45
II.2.5.1. Enfriamiento de campo cero (ZFC).....	47
II.2.5.2. Enfriamiento de campo (FC).....	47
CAPÍTULO III.....	48
III.1. Técnicas Experimentales.....	48
III.1.1. Síntesis de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd).....	48
III.1.2. Caracterización de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd).....	48
CAPÍTULO IV.....	50
IV.1. Resultados y Cálculos.....	50
IV.1.1. Difracción de Neutrones y Magnetometría de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd).....	50
IV.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	68
IV.1.2.1. Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED).....	68
IV.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido de Campo Oscuro Anular de Ángulo Alto (HAADF-STEM).....	69
IV.1.2.3. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	69
CAPÍTULO V.....	71
V.1. Discusión de los Resultados.....	71
CAPÍTULO VI.....	73
VI.1. Conclusiones.....	73
VI.2. Trabajos en el Futuro.....	74
VI.3. Bibliografía.....	75

## CAPÍTULO I

La presente tesis de licenciatura está organizado de la siguiente manera: En el capítulo I: Introducción de las tesis, y objetivos de la tesis, capítulo II: fundamento teórico, capítulo III: técnicas experimentales, capítulo IV: resultados, capítulo V: discusión de resultados, capítulo VI: conclusiones y trabajos a futuro, capítulo VII: referencias.

### I.1. Introducción

Las Perovskitas son materiales muy importantes en la química del estado sólido, su fórmula química general es  $ABX_3$  donde al menos hay dos sitios distintos para los cationes, A y B, en la celda unitaria. En una perovskita con estructura cúbica simple, estos sitios son coordinados por doce aniones en los vértices de un cubo-octaedro  $AX_{12}$  y seis aniones en los vértices de un octaedro  $BX_6$ , respectivamente. A medida que disminuye la razón de los radios iónicos,  $r_A/r_B$ , la distorsión de los octaedros, la simetría de la estructura y el número efectivo de coordinación del sitio del catión A también disminuyen. La posición del catión B puede ser ocupados por uno o varios cationes del bloque  $d$  o del bloque  $p$  de la tabla periódica y en muchos compuestos hay más de uno de estos átomos presentes. Según sus cargas, estos se acomodan en los sitios del octaedro de una manera ordenada adoptando una simetría la estructura según el caso. Es también común que cationes, del Grupo 2 o del bloque f, ocupen los sitios A pero usualmente se distribuyen de una manera aleatoria, contrario a un arreglo ordenado como ocurre con los cationes B. Esta flexibilidad química facilita la síntesis de muchos compuestos con la fórmula general  $(A,A')_2BB'O_6$  [1] donde los dos sitios octaédricos cristalográficamente distintos con la misma multiplicidad son ocupados por un arreglo ordenado alternado 1:1 de los cationes B y B'. Otros tipos de ordenamiento también han sido reportados [2] en perovskitas con una razón B:B' que difiere de la unidad, por ejemplo  $(A,A')_4B_3B'O_{12}$  [2] y  $(A,A')_3B_2B'O_9$  [3] perovskitas que tienen dos tipos de octaedros donde la razón de multiplicidad son 3:1 y 2:1, respectivamente. Sin embargo, hay un número de compuestos  $(A,A')_3B_2B'O_9$  que adoptan la estructura con un ordenamiento 1:1 [4,5] aunque esto es incompatible con la razón del catión B:B'. En estos casos, uno de los dos sitios de octaedros es predominantemente ocupado por B y el otro por una mezcla de B y B'.

La interacción magnética más fuerte en una perovskita proviene del acoplamiento antiferromagnético que ocurre entre los sitios vecinos más próximos a lo largo del alcance B-O-B', donde ambos octaedros son ocupados por un catión magnético. En una perovskita cúbica la distancia B-O-B' es 3.9 Å y el ángulo es 180°. Esto da una posibilidad interesante en las composiciones  $(A,A')_3B_2B'O_9$  que adoptan una estructura ordenada 1:1 donde el catión B es magnético. En este caso el acoplamiento antiferromagnético se produce para dar lugar a un material ferrimagnético porque las diferentes concentraciones de los cationes magnéticos sobre las dos subredes con momentos magnéticos antiparalelos dejan una magnetización neta no nula. Esto es ejemplificado por el comportamiento del  $Sr_2LaCr_2SbO_9$  [6] el cual muestra ferrimagnetismo debajo de 150 K. Sin embargo, no todos los compuestos  $(A,A')_3B_2B'O_9$  muestran este comportamiento ideal. El  $Sr_3Fe_2TeO_9$  es un material espín-glass; al inicio este material fue considerado como antiferromagnético [7,8] pero recientemente se ha mostrado [9] que presenta un crecimiento del tipo 1:1 y 2:1 con estructuras ordenadas.

Las posiciones del catión B en  $\text{SrLa}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_9$  poseen una mezcla de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Te}^{6+}$  y el material contiene regiones espín-glass y regiones antiferromagnéticas, respectivamente, [5] y el comportamiento del  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$  es muy diferente [4,10]. Análisis de difracción de neutrones en este último compuesto muestra que uno de los sitios B está sólo ocupado por  $\text{Ni}^{2+}$  y los otros contienen una mezcla 1:2 de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ . Debajo de 105 K, una fuerte magnetización fue observada, sugiriendo que el comportamiento de este material puede ser similar al de  $\text{Sr}_2\text{LaCr}_2\text{SbO}_9$ . Sin embargo, la dispersión magnética de Bragg muy débil observada en los patrones de difracción de neutrones obtenidos a bajas temperaturas, comparados con los materiales relaxores ferroeléctricos que son bastante conocidos [11,12], se ha demostrado que  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$  se comporta más bien como un relaxor ferromagnético. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró evidencias de la presencia de “dominio de barreras”. Las variaciones de las propiedades de estas fases  $(A,A')_3B_2B'O_9$  pueden ser explicados caracterizando factores tales como: configuraciones electrónicas de los cationes magnéticos y de los cationes no-magnéticos, el grado de ordenamiento de cationes sobre las posiciones B, los detalles de la estructura cristalina y la medida relativa de los sitios de los cationes A. Como parte de un intento para elucidar la importancia relativa de estos factores y como ellos se entrelazan, en este trabajo hemos sintetizado y estudiado estos tres compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Estas composiciones contienen cationes B diamagnéticos con una configuración electrónica  $d^0$ , mientras que los compuestos anteriormente mencionados contienen cationes con la configuración electrónica  $d^{10}$ . Por otro lado, la presencia de  $\text{Pr}^{3+}$  ó  $\text{Nd}^{3+}$  introducen la posibilidad de acoplamiento magnético entre las posiciones de A y B y la variación en radios iónicos en Ln se presume que producirán un grado de giro en el octaedro. [13]

## I.2. Objetivo de la Tesis

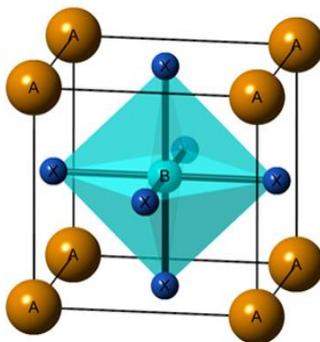
- a) Caracterizar las propiedades estructurales y magnéticas de los materiales  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), por difracción de electrones, rayos X y neutrones, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría.
- b) Proponer modelos de las estructuras cristalinas y magnéticas para cada uno de ellos.
- c) Calcular el momento magnético  $\mu$ , la constante de Weiss  $\theta$ , y deducir el tipo de material magnético para cada caso.

## CAPÍTULO II

### II.1. Fundamento Teórico

#### II.1.1. Definición de las Perovskitas

La estructura cristalina que adoptan las perovskitas es similar a la estructura cristalina adoptada por el compuesto  $\text{CaTiO}_3$ . Este mineral fue descubierto en el año 1834 en las montañas de Ural ubicado en Rusia por el mineralogista Gustav Rose. Históricamente,  $\text{CaTiO}_3$  fue considerado poseer una estructura cúbica con grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , sin embargo hoy en día se sabe que adopta una estructura ortorrómbica (ver Figura 1) con grupo espacial  $\text{Pnma}$ . La fórmula general química de las perovskitas es  $\text{ABX}_3$ , donde los cationes B están rodeados por seis aniones X,  $\text{BX}_6$ , donde el catión B está localizado en el centro del octaedro, y los cationes A están rodeados de doce aniones X,  $\text{AX}_{12}$ , y estos se encuentran en las esquinas de la estructura cúbica. [14]



**Figura 1.** Celda unitaria cúbica de una perovskita ideal  $\text{ABX}_3$ , uniendo a los aniones ubicados en el centro de las caras del cubo, se obtiene un octaedro.

#### II.1.2. Perovskitas Nanocerámicos

Nanocerámicos es un término usado para referirse a cerámicos de partículas muy finas con diámetro menores a los 100 nm. Por décadas los materiales nanocerámicos han recibido mucha atención debido a sus propiedades físicas mejoradas (entre ellos dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, ferromagnéticas, superconductores, etc.), en comparación con los materiales cerámicos volumétricos (bulk). Los materiales cerámicos en general comprenden diferentes tipos de estructuras tales como materiales sólidos inorgánicos y no metálicos compuestos policristalinos, nano-partículas, cristales individuales, materiales amorfos, películas delgadas y gruesas, fibras que presentan diferentes tipos de morfologías. Materiales como óxidos metálicos, carburos, boruros y nitruros, son los materiales cerámicos más importantes. Las propiedades estructurales, mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas, y magnéticas, son afectadas favorablemente cuando cambian de un material bulk a nanomaterial. Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y magnéticas, estos materiales son muy utilizados para las aplicaciones electrónicas: aislantes, semiconductores, conductores e imanes, entre otros. [15]

### II.1.3. Factor de Tolerancia

El factor de tolerancia ( $t$ ) fue sugerido por Goldschmidt. Este es un número netamente geométrico que nos indica las distorsiones experimentadas por cada una de los octaedros formados en la estructura cristalina.

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \dots \quad (1)$$

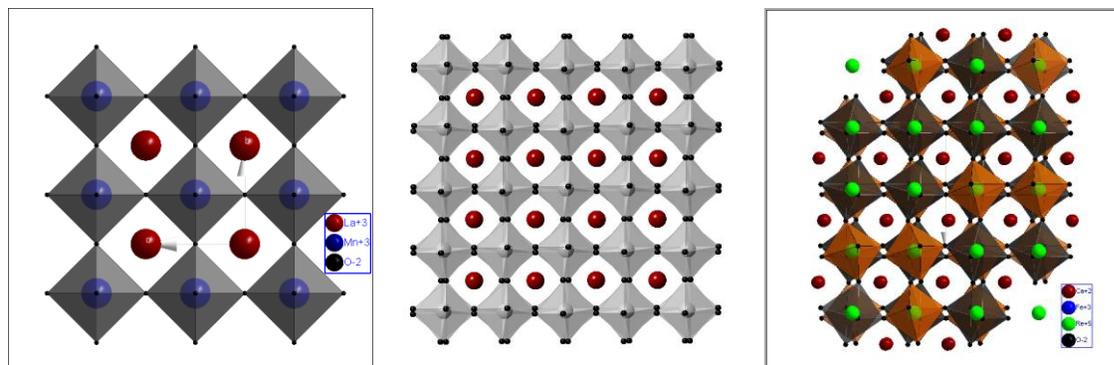
$r_A, r_B, r_X$ : Radio iónico de los cationes A, B, y del anión X, respectivamente.

### II.1.4. Distorsiones en la Orientación de los Octaedros en las Perovskitas

La fórmula química general de las perovskitas es  $ABX_3$ , y si el radio iónico del catión A disminuye, luego el octaedro ( $BO_6$ , considerado rígido) debe rotar para disminuir la energía del sistema y así obtener el estado más estable. Cuando existe una distorsión en la orientación de los octaedros, básicamente se modifican tres aspectos: la longitud del enlace A-X, el sitio de coordinación del catión A, y por su puesto la simetría se reduce de una perovskita ideal a una estructura menos simétrica. Muchos investigadores han investigado la orientación en la inclinación de las perovskitas, entre ellos: Glazer (1972), Megaw (1973), Woodward (1997), Howard y Stokes (1998), sin embargo hoy en día la notación más usada o estándar es aquella descrita por Glazer. [16]

### II.1.5. Notación de Glazer

La estructura cúbica de una perovskita  $ABX_3$  posee tres diferentes ejes principales **a**, **b**, **c**, por lo tanto el octaedro  $BX_6$  puede rotar alrededor de estos tres ejes. En la notación de Glazer  $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$ , **abc** denota diferentes grados de rotación y las posiciones de las letras **a**, **b**, **c** denota el eje de rotación, y el símbolo # representa la rotación de los octaedros: + (en-fase), 0 (sin-rotación), - (fuera-fase). De acuerdo a Glazer et al. [17], existen 23 sistemas de distorsión en la orientación de las perovskitas.



**Figura 2.** Notación de Glazer, para tres diferentes sistemas de distorsión en la orientación de las perovskitas: izquierda:  $a^0a^0a^0$ , medio:  $a^-a^-a^-$ , derecha:  $a^-a^-a^+$ . Adaptado de [16].

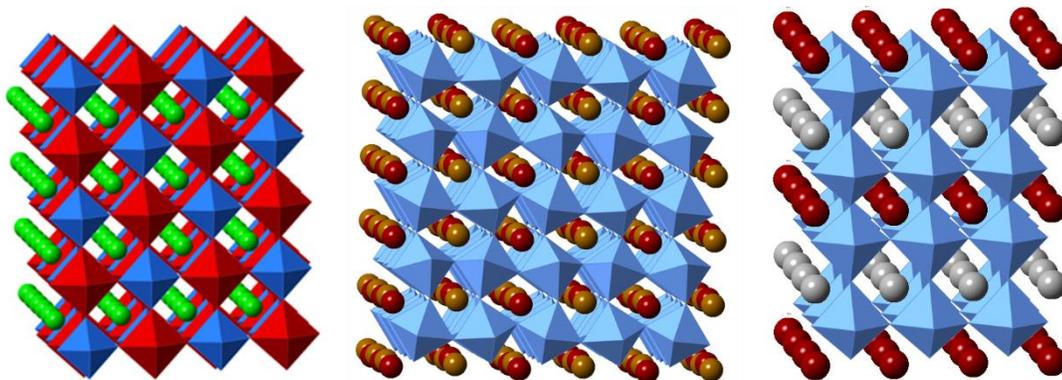
### II.1.6. Ordenamiento en Perovskitas

En estructuras tipo perovskitas en la posición de los cationes A y B pueden ser colocados muchos elementos y esto puede resultar en estructuras con ordenamiento de carga, o eventualmente en una deficiencia estequiométrica de cationes o aniones.

**II.1.6.1. Ordenamiento sal de roca**, de los cationes B ocurre cuando B y B' alternan a lo largo de las direcciones del parámetro de red **a**, **b**, **c**, como consecuencia el parámetro de red de la estructura es dos veces el parámetro de red de una perovskita ideal.

**II.1.6.2. Ordenamiento columnar**, cuando el octaedro o cationes A están alternando a lo largo de una columna.

**II.1.6.3. Ordenamiento laminar**, cuando el octaedro o cationes A son ordenados plano por plano. En perovskitas dobles, por ejemplo, existe ordenamiento del tipo sal de roca entre los cationes B y B'. En perovskitas triples, se tiene que las posiciones de los cationes B y B' no son equivalentes a los del ordenamiento sal de roca, la composición es  $A_3B_2B'O_9$ , donde la razón de B y B' es 2:1. Por lo tanto en el orden de las posiciones sal de roca no habrá un ordenamiento completo de 1:1, pero en una o ambas posiciones habrá una mezcla de los dos elementos. La simetría de una perovskita ideal puede ser disminuida por tres diferentes efectos: ordenamiento de los cationes A y B, por inclinación de los octaedros, y por distorsión Jahn-Teller. [16]



**Figura 3.** Diferentes tipos de ordenamiento de perovskitas, izquierda: **sal de roca**, medio: **columnar**, derecha: **laminar**. Adaptado de [16].

### II.1.7. Propiedades Físicas de las Perovskitas

La flexibilidad en las composiciones y estructuras químicas permiten que los materiales tipo perovskitas presenten una variedad de propiedades físicas, cabe mencionar algunos de ellos: ferroelectricidad, superconductividad, termoelectricidad, piezoelectricidad, espín-glass, multiferroicidad, relaxor ferromagnetismo, relaxor ferroelectricidad, antiferromagnetismo,

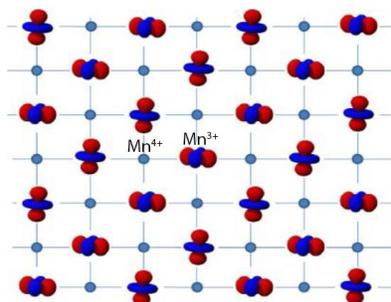
ferrimagnetismo, etc. Estas propiedades están muy interrelacionadas a las propiedades estructurales, al transporte dependiente del espín, y a las propiedades de transporte. [18]

### II.1.7.1. Propiedades Magnéticas en las Perovskitas

El magnetismo es una propiedad puramente mecánico-cuántico. Las perovskitas tienen una amplia variedad de propiedades eléctricas y magnéticas, debido a la flexibilidad química en sus composiciones, además dependen de las propiedades de los elementos en la posición del octaedro B. Las perovskitas que poseen metales de transición en la posición del catión B exhiben propiedades magnéticas y está relacionada directamente al número cuántico espín ( $S$ ) de los orbitales electrónicos  $d$  de los iones metálicos. Los óxidos que contienen iones de metales de transición con orbitales  $d$  semi-lLENOS u orbitales con electrones apareados se comportan como diamagnéticos ( $S=0$ ), y los compuestos con metales que tienen electrones no-apareados son generalmente paramagnéticos. El ángulo B-O-B' entre los dos cationes B y B', juega un rol muy importante en la magnetización. En perovskitas dobles  $A_2BB'O_6$ , donde el ángulo de enlace B-O-B' es  $180^\circ$ , las interacciones de intercambio entre los vecinos más próximos al catión B frecuentemente resultan en acoplamiento antiparalelo de los espines. Cuando los iones  $B^{3+}$  están en las dos subredes de los octaedros ( $A_2BB'O_6$ ), otros arreglos son posibles. Si los cationes B' son diamagnéticos, los cationes B se alinearán anti-ferromagnéticamente, y el mecanismo de intercambio más importante debe ser la interacción de super-intercambio de largo alcance a través de los dos oxígenos del tipo B-O-B'-O-B. Cuando el ángulo de enlace es  $90^\circ$ , el super-intercambio mediante la superposición de orbitales  $d$  del metal y dos diferentes orbitales de aniones del oxígeno  $p$  pueden dar como resultado un acoplamiento ferromagnético. [18]

### II.1.7.2. Ordenamiento de Carga, Orbital y Espín

La presencia de los cationes de valencia mezclados en las perovskitas puede producir un ordenamiento de las cargas, los cationes con diferentes cargas son ordenados en las posiciones de los cationes A ó B. Cuando ocurre el ordenamiento de carga debajo de la temperatura de transición  $T_{co}$ , se suprime el salto de electrones entre los cationes y la resistividad eléctrica se incrementa. Presentamos algunos ejemplos: dopando  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , con  $x = 0.5$ , se produce la localización de carga entre los iones  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  debajo de la temperatura  $T_{co}$ . Ordenamiento de cargas también se observan en los óxidos no dopados, tales como:  $Ca^{2+}Fe_{0.5}^{3+}Fe_{0.5}^{5+}O_3$ ,  $Pr^{2+}Ni_{0.5}^{3+}Ni_{0.5}^{5+}O_3$ . La Figura 4, muestra un modelo del ordenamiento de carga en las perovskitas,  $La_{0.5}^{3+}Ca_{0.5}^{2+}Mn_{0.5}^{3+}Mn_{0.5}^{4+}O_3$ .

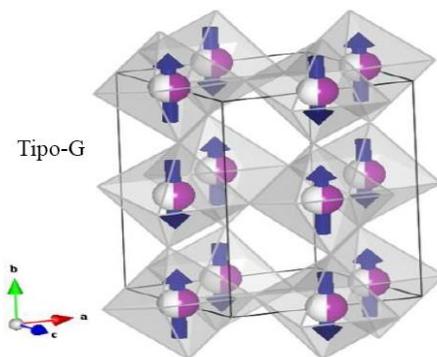


**Figura 4.** Ordenamiento de carga y orbital de los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en  $Ca_{0.5^{3+}}La_{0.5^{2+}}Mn_{0.5^{3+}}Mn_{0.5^{4+}}O_3$ . Adaptado de [18]. Círculo celeste: representa iones  $Mn^{4+}$ , los orbitales rojo-azul representan orbitales tipo  $d$  de los iones  $Mn^{3+}$ .

En perovskitas  $ABO_3$ , se tiene una configuración tridimensional del octaedro  $BO_6$ , donde el sistema es cinco veces degenerado energéticamente, se desdobra en dos sistemas de energías: uno doblemente degenerado  $t_{2g}$  (de baja energía) y el otro tres veces degenerado  $e_g$  (de alta energía), esto produce dos posibles configuraciones de estados de bajo espín (LS) y de alto espín (HS). En las perovskitas la configuración HS se observa en los metales de transición  $3d$ . Las propiedades magnéticas generalmente son exhibidas por materiales que contienen metales de transición o lantánidos, debido a que sus orbitales  $d$  y  $f$  están parcialmente llenos. Cuando los momentos magnéticos en el material son orientados aleatoriamente, estos materiales son conocidos como un paramagnético, sus momentos pueden ser alineados con un campo magnético externo, por ejemplo:  $SrIrO_3$  y  $LaRhO_3$  son perovskitas paramagnéticas.

El ordenamiento espontáneo de los espines puede observarse en las perovskitas cuando la interacción entre los electrones no-apareados rompe el alineamiento de los espines de los electrones. Cuando los espines están orientados paralelamente dan un momento magnético total no nulo, los materiales son considerados ferromagnéticos.

En el ordenamiento antiferromagnético, los momentos de los espines sobre los cationes vecinos están alineados de manera anti-paralelas y el momento total se anula. Los espines en los ordenamientos antiferromagnéticos pueden alinearse de diferentes maneras, y pueden ser de tres tipos: tipo-A, tipo-C y tipo-G. Por ejemplo, la perovskita  $La_{1.5}Sr_{0.5}RhMnO_6$  con cationes desordenados se comporta como un material ferromagnético débil con  $T_C = 105 K$ , y un momento magnético ordenado de  $3.65 \mu B$  por cada Mn. El ordenamiento anti-ferromagnético del tipo-A, ha sido observado en  $LaMnO_3$ , además los anti-ferromagnéticos tipos C y G han sido descubiertos en los compuestos:  $BiCoO_3$  y  $La_{1-x}Bi_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ , respectivamente. [18]



**Figura 5.** Ordenamiento antiferromagnético del tipo-G en perovskitas dobles. Adaptado de [18].

### II.1.8. Perovskitas Dobles

Las perovskitas son materiales muy flexibles en su composición, además, los cationes A y B pueden ser sustituidos por otros del mismo grupo. Los cationes A y B pueden ser sustituidos parcialmente con cualquiera de los cationes iso-valentes o aliovalentes, esto resulta en un gran número de posibles composiciones. Además, es posible el ordenamiento químico de los cationes sustituidos y esto puede suceder con los cationes A ó B, o con los dos cationes simultáneamente. Ordenamiento en la posición del catión A, es muy raro, contrario en la posición de los cationes B que son bastante comunes, especialmente cuando el sitio es ocupado por dos cationes en igual cantidad (substitución 1:1). En el caso donde la posición de B está ordenado 1:1 con dos cationes diferentes B y B', luego se tiene una perovskita doble ordenado en la posición del catión B,  $A_2BB'X_6$ . Los cationes B, B' se pueden ordenar de tres maneras diferentes, ver Figura 3 izquierda, el caso más común es la estructura tipo sal de roca. Los cationes B también pueden formar ordenamiento laminar, donde los cationes alternan solamente en una dirección ver Frigura 3 medio. Este ordenamiento es estabilizado solamente en casos muy raros donde uno de los cationes del sitio-B es un ión Jhan-Teller (JT) activo y la diferencia en el radio del catión B es adaptable. Un ordenamiento columnar del catión B, los cationes alternan en dos direcciones, como es mostrado en la Figura 3 derecha. Sin embargo este último ordenamiento solo a sido encontrado en unos pocos compuestos del tipo  $AA'Mn_2O_6$ , hay desproporción de carga y una distorsión JT del ión  $Mn^{3+}$ . Cabe la posibilidad de que el ordenamiento del catión B en las perovskitas dobles  $A_2BB'O_6$  sea no completo. El grado de ordenamiento del catión puede ser cuantificado usando el grado de orden ( $S$ ) de gran alcance de Bragg-Williams:

$$S = g_B - 1 \quad \dots \quad (2)$$

Donde  $g_B$  es la ocupancia de uno de los cationes del sitio B en su correcta posición. El grado de orden puede tomar algún valor  $S = 0$  (completamente desordenado) hasta  $S = 1$  (completamente ordenado), depende principalmente de la diferencia en la carga entre los cationes B y B': típicamente, cuando la diferencia de carga es más pequeña que los dos, los compuestos son desordenados y cuando esto es más grande que los dos, los compuestos son ordenados. Esto es debido a un incremento en la repulsión electrostática entre el que tiene mayor carga B' como el incremento en la diferencia de carga del catión. Diferencia de medida entre los dos cationes B y

B' es otra causa muy común para el ordenamiento, especialmente cuando la diferencia de carga es dos o menor. Generalmente, cuando la diferencia de medida es grande, es más probable el ordenamiento de carga, debido al incremento en la tensión de la red. La posibilidad del ordenamiento del catión agrega a la complejidad y modificación de las perovskitas. Tal fenómeno orden-desorden son muy importantes, pero el ordenamiento también afecta mucho a las propiedades físicas de las perovskitas. Tal vez el ejemplo más notable es el caso de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , cual presenta un estado ordenado que es semi-metal ferrimagnético, con notable magnetoresistencia de efecto túnel, aún a temperatura del ambiente. Sin embargo, las propiedades semi-metal y magnetoresistividad son fuertemente afectados por el ordenamiento del catión B, y los compuestos desordenados no presentan estas dos propiedades mencionadas. En los compuestos perovskitas los cationes B gobiernan mucha de las propiedades, tales como la conductividad eléctrica y el ordenamiento magnético. En estructuras perovskitas se tiene dos diferentes posiciones del catión B esto permite para varias combinaciones de diferentes elementos, desde metales de transición 3d, 4d, 5d, hasta lantánidos o actínidos muchos de ellos con diferentes estados de oxidación. Esta posibilidad de combinar diferentes tipos de elementos junto con varios grados de ordenamiento del catión puede resultar en un amplio rango de propiedades intrigantes en las perovskitas tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ , en el presente trabajo se discutirá sobre otros tipos de perovskitas  $\text{AA}'_2\text{BB}'_2\text{O}_9$  llamados perovskitas triples, en especial  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Nd, Pr). [19]

### II.1.9. Aplicaciones Tecnológicas de las Perovskitas

Las perovskitas, con la misma estructura cristalina que el compuesto  $\text{CaTiO}_3$  presentan propiedades muy intrigantes y extraordinarias que han sido ampliamente investigados por modelamientos teóricos y con aplicaciones prácticas. Óxidos con estructuras tipo perovskitas inorgánicos son materiales fascinantes, porque presentan estructuras muy estables. Óxidos metálicos con estructuras tipo-perovskitas exhiben propiedades físicas muy interesantes, entre ellos podemos mencionar: ferroelectricidad, dieléctricos, piroelectricidad, piezoelectricidad, superconductividad, multiferroicidad, conductor de protones, magnetoresistencia colosal, magnetoresistencia gigante, conducción mezclada, catálisis, etc. Por lo tanto, las perovskitas presentan muchas aplicaciones, entre ellos: capacitores de películas delgadas, memorias no volátiles, celdas electroquímicas, aplicaciones de grabado, dispositivos espintrónicos, aplicaciones con láseres, sensores, actuadores, transductores, filtros de frecuencia para comunicación inalámbrica, lectura de cabezales en un disco duro, etc.

Las nanoperovskitas poseen iguales o mejores propiedades que las perovskitas a escala bulk, y poseen muchas aplicaciones en el área de energías de almacenamiento, celdas de combustibles, nanomedicina, computación molecular, dispositivos resonantes sintonizables nanofotónicos, catálisis, y sensores. La fabricación de nanoperovskitas es altamente dependiente de los parámetros de síntesis, tales como: temperatura, pH, la naturaleza de las concentraciones de los precursores, etc. Los cerámicos con fórmula química  $\text{ABO}_3$ , es de gran interés para los científicos y tecnólogos, debido a que poseen una excelente propiedad eléctrica y magnética. Es bien conocido que las

propiedades de los materiales nanoestructurados son muy diferentes a estos de los materiales bulk. Cabe resaltar, que en muchas literaturas aparecen información sólo sobre perovskitas bulk del tipo  $ABO_3$ . Con el avance en nanociencia y nanotecnología estos materiales han sido sintetizados por el método estándar de química-húmeda. Hoy en día, los científicos están prestando mucha atención sobre la síntesis y caracterización de perovskitas nanoestructurados, incluyendo resultados interesantes sobre propiedades eléctricas, físicas, químicas, térmicas, ópticas, y magnéticas dependiente del tamaño de las nanopervskitas. [15]

**Tabla 1.** Aplicaciones de perovskitas con sus respectivas propiedades. [15]

<b>Perovskitas</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>
$BaTiO_3$	Dieléctrico, ferroeléctrico	Capacitores cerámicos multicapas, sensores, resistores PTCR.
$PbTiO_3$	Piroeléctrico, piezoeléctrico	Transductor, pirodetector, dispositivos bajo agua
$BiFeO_3$	Acoplamiento magnetoeléctrico, alta temperatura de Curie	Detectores del campo magnético, memorias
$LaNiO_3$	Química	Catálisis
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	Dieléctricos	Capacitores, memorias
$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ , $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$	Ferroelectricidad, piezoelectricidad	Piezocerámicos libre de plomo
$LaAlO_3$ $YAlO_3$	Iones luminiscentes de tierras-raras para materiales receptores	Deposición de películas epitaxiales para substratos de láseres.
$Bi_4Ti_3O_{12}$ , Compuestos cupratos de alta $T_c$	Ferroeléctricos con alta temperatura de Curie Superconductividad	Actuadores a altas temperaturas, FeRAMs

## II.1.10. Propiedades Magnéticas de las Perovskitas $AA'BB'O_6$

### II.1.10.1. Introducción al Magnetismo en las Perovskitas

Magnetismo en las perovskitas proviene de la presencia de electrones no-apareados sobre uno o más de los cationes tipo B. Las perovskitas son muy conocidas porque presentan una amplia gama de propiedades magnéticas. Estos compuestos por lo general son paramagnéticos a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas se comportan como anti-ferromagnéticos. En un compuesto paramagnético los espines en cada ión magnético están aleatoriamente orientados relativo a cada uno de ellos. En estos compuestos, el desorden proviene de la energía térmica que causa la fluctuación en la dirección de los espines.

En muchos casos las interacciones entre los iones favorecerán al alineamiento de los espines. Cuando una muestra paramagnética se enfría los espines pueden adoptar un arreglo ordenado, esto ocurre una vez que la energía térmica logra ser más pequeña que la energía de intercambio. Existen varios tipos de estados de ordenamiento magnético. Los tres tipos más comunes son: ferromagnetismo (F), anti-ferromagnetismo (AF), y el ferrimagnetismo. En un ferro-imán todos los espines son alineados paralelamente y producen un momento magnético grande. En un anti-ferromagnético los espines son ordenados de tal manera que todos los espines se cancelan. En un ferrimagnético los espines son alineados antiparalelos pero son de diferente magnitud, luego la magnetización neta no es nula.

Cuando los espines de una muestra paramagnética se orientan aleatoriamente, no existe una magnetización neta ante la ausencia del campo magnético externo. Si se aplica el campo magnético los espines se orientan con el campo y la muestra se magnetiza. La magnetización de un material paramagnético depende de la temperatura. A medida que la temperatura se reduzca, la energía térmica disminuye y los espines logran tener un buen alineamiento con el campo magnético. La susceptibilidad magnética molar  $\chi$  depende de la temperatura, el cual puede ser descrito por la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T - \theta_{CW}) \quad \dots \quad (3)$$

Donde:  $\chi$  es la susceptibilidad magnética, C es la constante de Curie, T: temperatura, y  $\theta_{CW}$  es la constante de Curie-Weiss. La constante de Curie está directamente relacionada con el momento magnético. La constante de Weiss es una medida de la interacción de intercambio entre los iones. Si:  $\theta$  es positivo, indica que la interacción es ferromagnética, y si es negativo la interacción es anti ferromagnética (AF). Existen varios mecanismos para explicar el acoplamiento de los espines en un material AF. Como todos los compuestos bajo ciertas condiciones son aislantes, el mecanismo del super-intercambio es el más apropiado, debido a que está basado en los electrones localizados. En el super-intercambio la información de los espines se transmite a los átomos vecinos a través del enlace no magnético.

Como los cationes en la posición B en las estructuras perovskitas forman octaedros, entonces los orbitales son los que median el intercambio magnético. Debido a la covalencia entre el metal y el ligando, los electrones están más tiempo ocupando los orbitales del metal. [20]

### II.1.10.2. Descripción Magnética de los Iones y Átomos

**II.1.10.2.1. Diamagnético.-** Cuando los átomos o iones poseen una capa electrónica cerrada de electrones, donde todos los electrones están apareados.

**II.1.10.2.2. Paramagnético.-** Cuando los átomos o iones poseen electrones no-apareados; el momento magnético del átomo, con electrones no-apareados es dado por los números cuánticos: espín, S, orbital angular, L y el momento total, J.

El campo magnético en la muestra cuando se aplican un campo magnético externo  $H$ , se conoce como su magnetización,  $M$ . La densidad de flujo magnético,  $B$ , se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \dots \quad (4)$$

$\mu_0$ : Permeabilidad magnética del espacio libre,  $4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$

$\mu_0 H$ : Inducción generada solamente por el campo.

$\mu_0 M$ : Inducción adicional contribuida por la muestra.

La magnetización se expresa en términos de la susceptibilidad magnética,  $\chi$ :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \dots \quad (5)$$

La aplicación de un campo magnético y la aleatorización térmica dejan que la susceptibilidad magnética,  $\chi$  sea dependiente de la temperatura, la cual se describe por la ley de Curie,

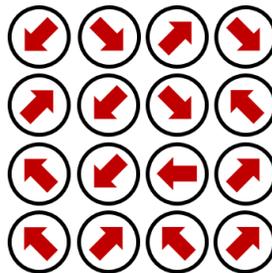
$$\chi = \frac{C}{T} \quad \dots \quad (6)$$

$C$ : constante de Curie.

Las sustancias con momentos magnéticos localizados, donde los electrones interactúan débilmente, cumplen con la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{(T + \theta_{CW})} \quad \dots \quad (7)$$

Donde:  $\chi_m$ : es la susceptibilidad magnética molar. La gráfica temperatura vs  $\frac{1}{\chi_m}$  se le conoce como la gráfica de Curie-Weiss. Idealmente, esta debe ser lineal cuando se cumpla la ley de Curie-Weiss. La inversa de la pendiente será la constante de Curie y la intersección con el eje y será la constante de Weiss. [21].

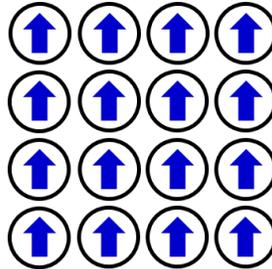


**Figura 6.** Alineamiento de los momentos magnético, en un material paramagnético. Adaptado de [21].

**II.1.10.2.3. Ferromagnetismo.-** Cuando los momentos magnéticos de los átomos se alinean entre sí para producir un efecto magnético intenso. Para estos materiales la ley de Curie se convierte en:

$$\chi = \frac{c}{(T-T_C)} \quad \dots \quad (8)$$

Donde:  $T_C$  es la temperatura de Curie.

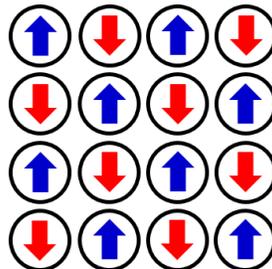


**Figura 7.** Alineamiento de los momentos magnéticos, en un material ferromagnético. Adaptado de [21].

**II.1.10.2.4. Antiferromagnetismo.-** Cuando los momentos magnéticos de los átomos se alinean antiparalelamente para producir un efecto magnético intenso. La ley de Curie se expresa como:

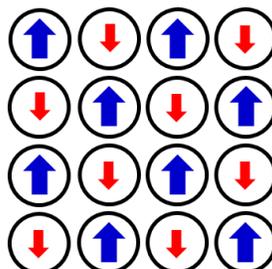
$$\chi = \frac{c}{(T+T_N)} \quad \dots \quad (9)$$

Donde:  $T_N$  es la temperatura de Néel.



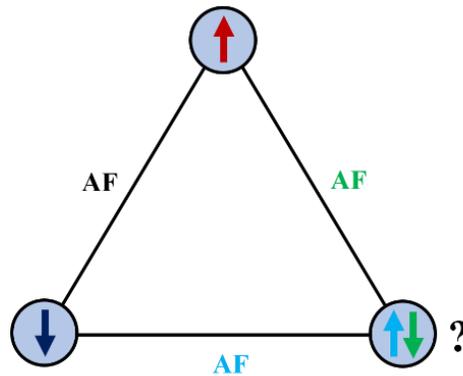
**Figura 8.** Alineamiento de los momentos magnéticos, en un material antiferromagnético. Adaptado de [21].

**II.1.10.2.5. Ferrimagnetismo.-** Un material ferrimagnético es aquel que posee átomos alternadamente con momentos magnéticos opuestos, es muy similar a los materiales antiferromagnéticos, con la diferencia que en estos materiales la magnitud de sus momentos magnéticos es de menor valor.



**Figura 9.** Alineamiento de los momentos magnéticos, en un material ferrimagnético. Adaptado de [21]

**II.1.10.2.6. Espín-Glass.-** Una distribución aleatoria de las orientaciones de los espines que permanecen enfriados (en un material paramagnético las orientaciones de los espines fluctúan). Tiene lugar cuando las concentraciones de iones magnéticos están diluidas o las interacciones de intercambio magnético están interrumpidas o “frustradas”. [21]



**Figura 10.** Espines sobre un triángulo equilátero interactuando vía intercambio antiferromagnético. En una de las esquinas se muestra la “frustración”, es decir que puede estar en cualquiera de los estados ferromagnético o antiferromagnético.

## II.2. Técnicas Empleadas

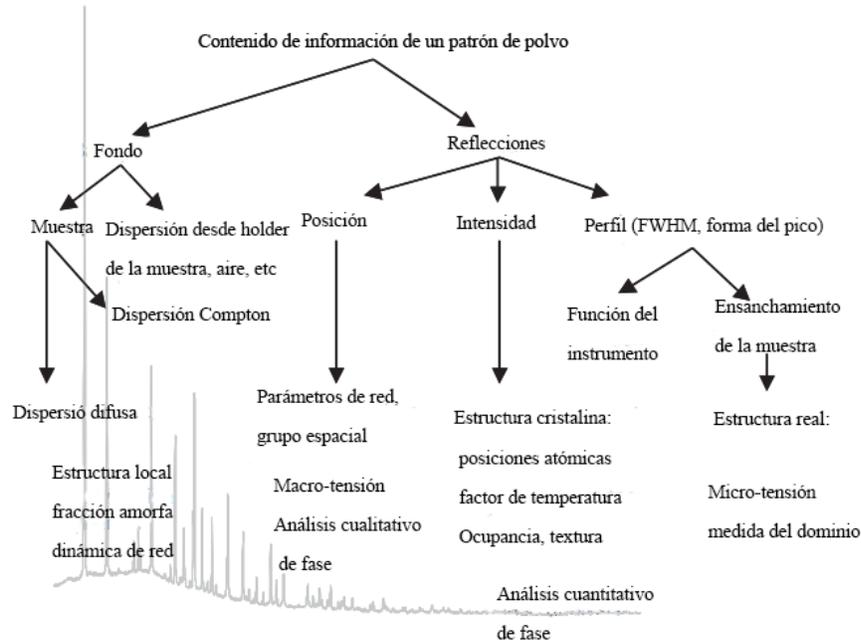
En el presente trabajo de investigación, se ha utilizado diferentes técnicas para la caracterización de los tres materiales en estudio, por lo tanto todas estas técnicas serán brevemente descritas en esta parte de la tesis.

En la Tabla 2, se muestra una comparación de las principales características de los neutrones, rayos X y electrones, respectivamente.

**Tabla 2.** Diferentes tipos de sonda.

	<b>Neutrones</b>	<b>Rayos X</b>	<b>Electrones</b>
<b>Rango de la Longitud de onda</b>	0.4 Å-10 Å	0.1 Å-5 Å	0.04 Å-0.2 Å
<b>Rango de energía</b>	0.001-0.5 eV	3000-100 000 eV	6000-120 000 eV
<b>Profundidad de penetración</b>	~ cm	~ μm	~ nm
<b>Diámetro del haz</b>	mm-μm	μm-mm	nm-μm
<b>Muestra típica</b>	Muestras bulk	Cristales pequeños, polvos, superficies	Superficies, películas delgadas, granos, gases
<b>Técnicas</b>	Difracción, dispersión inelástica reflectiva.	Difracción, absorción de fotón, fotoemisión, dispersión inelástica	Difracción, microscopía electrónica, espectroscopía de emisión, EELS
<b>Fenómeno</b>	Estructuras magnéticas y cristalinas, excitación colectiva, (fonones y ondas de espín), excitaciones electrónicas (campos cristalinos, espín-órbita)	Estructura cristalina, transiciones electrónicas (fotoemisión, absorción)	Microestructuras, estructuras cristalinas, transiciones electrónicas

## II.2.1. Difracción de Polvos de Rayos X (XRPD)



**Figura 11.** Contenido de la información general de patrón de difracción de polvos. Adaptado de [22].

La difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva, que se usa para el análisis cualitativo y cuantitativo de los materiales cristalinos. Con esta técnica experimental se puede determinar la estructura de materiales cristalinos, incluyendo los parámetros de red, identificar materiales desconocidos, determinar la orientación de monocristales y policristales, tensión, textura, espesor de las películas, etc. [22]

### II.2.1.1. Generación de Rayos X

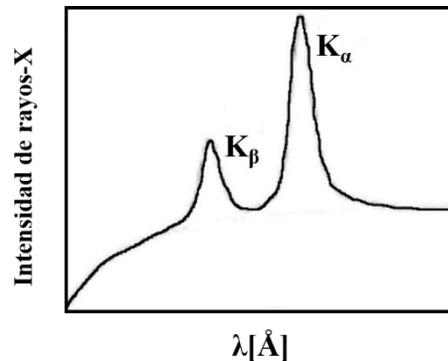
Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta y de alta energía, presentan la propiedad de onda-partícula. Ellos pueden ser descritos en términos de la energía del fotón ( $E$ ), y de longitud de onda,  $\lambda$  (es decir la distancia entre dos picos sucesivos) y frecuencia,  $\nu$  (número de picos que pasan por un punto en una unidad de tiempo). La ecuación de Broglie, nos proporciona una relación entre energía, frecuencia y longitud de onda para el caso del fotón es:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots \quad (10)$$

Reemplazando los valores de  $h$  y  $c$ , obtenemos:

$$\lambda = \frac{12.4}{E(\text{keV})} \quad \dots \quad (11)$$

Los rayos X se producen cuando los electrones con alta energía colisionan con un target metálico. Un tubo de rayos X debe contener: una fuente de electrones, alto voltaje de aceleración, un target de metal. Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (el target de metal) a un potencial fundamental, y un cátodo a un potencial negativo, normalmente del orden de 30-50 keV. La interacción que ocurre entre el haz de electrones y el target resultará en una pérdida continua de energía, generándose un espectro continuo donde los electrones de alta energía son desacelerados rápidamente por múltiples colisiones con el ánodo del material, dando lugar a una radiación blanca, o más conocido como Bremsstrahlung que se muestra en la Figura 12. [23]

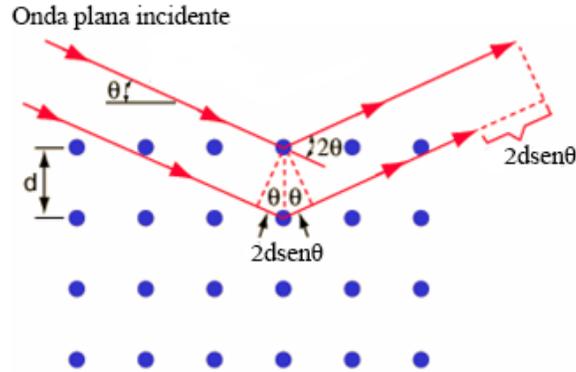


**Figura 12.** Espectro continuo de rayos X, con un fondo de Bremsstrahlung y excitaciones de electrones. Adaptado de [23].

El espectro continuo se forma debido a la rápida desaceleración de los electrones que colisionan con el target, pero no todos los electrones desaceleran de la misma manera, algunos se frenan en un impacto y liberan toda su energía inmediatamente, mientras que otros se desvían de su camino y al impactar con los átomos del target, sucesivamente pierden fracción de sus energías cinéticas, antes de que pierdan todo. Los electrones frenados en el primer impacto producen fotones de máxima energía, igual a la energía perdida [23].

### II.2.1.2. La Ley de Bragg en el Espacio Directo

Como los átomos están organizados periódicamente en una red, los rayos X dispersados por un sólido cristalino pueden interferirse constructivamente (interferencia constructiva), produciendo un haz difractado a través de estos átomos, por lo tanto se observan puntos en el espacio recíproco. En 1921, W. L. Bragg formuló una ecuación que relaciona varios parámetros, que se muestra en la Figura 13. [23]



**Figura 13.** Condición de difracción de Bragg. Adaptado de [23].

$$2d_{hkl} \text{Sen}\theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \dots \quad (12)$$

$\lambda[nm]$ : Longitud de onda de los rayos X incidentes.

$d[nm]$ : La distancia entre planos atómicos similares en un sólido (espaciamiento interatómico).

$hkl$ : Índices de Miller.

$\theta[^\circ]$ : Ángulo de difracción o de Bragg.

### II.2.1.3. La Ecuación de Bragg en el Espacio Recíproco

Una onda plana puede ser representada por su vector de onda  $\vec{k}$ . El vector de onda  $\vec{k}$ , que está en el espacio recíproco, caracteriza completamente la dirección y longitud de onda de una onda plana con respecto al sistema de referencia del cristal. El plano  $(hkl)$  es representado por un vector  $\vec{g}_{hkl}$  en el espacio recíproco. En la Figura 14 se muestra los vectores de ondas correspondientes a las ondas incidentes y difractadas. El vector de la red recíproca está dibujada en la orientación propia. El vector difractado  $\vec{k}$  coincide con el punto inicial de  $\vec{k}_0$ . La relación entre los tres vectores está de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{g} \quad \dots \quad (13)$$

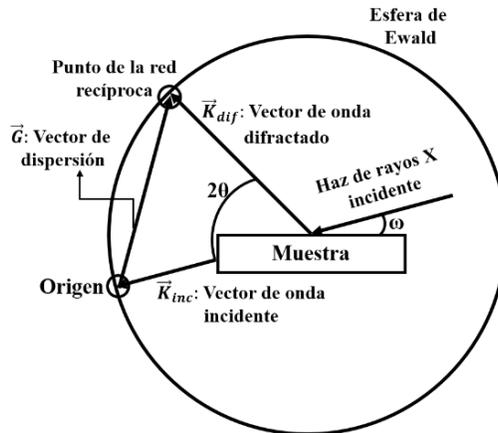
La magnitud del vector de onda es constante para procesos de dispersión elástica. Proyectando  $\vec{k}$  sobre el vector  $\vec{g}$ , se obtiene la ley de Bragg en el espacio directo. [23]

$$2d_{hkl} \text{Sen}\theta = \lambda \quad \dots \quad (14)$$

### II.2.1.4. Esfera de Ewald

La relación entre la red recíproca y el patrón de difracción puede explicarse considerando la esfera de Ewald. La construcción de la esfera de Ewald nos da una relación entre la ley de Bragg y el mapeo del espacio recíproco; este mapeo se construye con la traslación del vector de onda dentro del espacio recíproco. El radio de la esfera de Ewald es igual al vector de onda de los rayos

incidentes  $|\vec{k}_{inc}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , que se traza de tal forma que este termina en el origen del espacio recíproco como se puede apreciar en la Figura 14.



**Figura 14.** Esquema de una reflexión asimétrica en el espacio recíproco. Adaptado de [23].

El haz difractado con vector de onda  $\vec{k}_{dif}$ , se obtiene de la siguiente relación:

$$\vec{k}_{dif} = \vec{k}_{inc} + \vec{G} \quad \dots \quad (15)$$

Donde  $\vec{G}$  es el vector dispersado, que es normal al conjunto de planos involucrados en un evento de dispersión. La condición de difracción se cumple solamente si hay un punto de la red recíproco sobre la superficie de la esfera de Ewald. En este caso, la diferencia en la distancia interplanar y orientación de cada capa de contacto entre un par de cristales (epicapa) relativo al sustrato, deja a diferentes posiciones de los puntos de la red recíproco relativo al sustrato y relativo al sistema de coordenadas del espacio recíproco. [23]

### II.2.1.5. Medida del Tamaño del Cristal

La identificación de fase usando difracción de rayos X depende de la posición de los picos en un espectro de difracción así como también las intensidades relativas de estos picos hasta cierto punto. Otro aspecto de la difracción de materiales es la importancia a considerar cómo los picos de difracción cambian por la presencia de varios tipos de defectos tales como pequeña cantidad de dislocaciones en cristales con dimensiones de milímetros. El tamaño del grano puede ser considerado como otro tipo de defecto y afecta el ancho de los picos de difracción; también los cristales muy pequeños causan ensanchamiento del pico. La ecuación de Scherrer nos permite calcular el tamaño del cristal:

$$D = \frac{0.09\lambda}{\beta \text{Sen}\theta} \quad \dots \quad (16)$$

$\beta$ : Ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima del pico (FWHM).

$\lambda$ : Longitud de onda de los rayos X.

$\theta$ : Ángulo entre el haz incidente y el plano cristalino. [23]

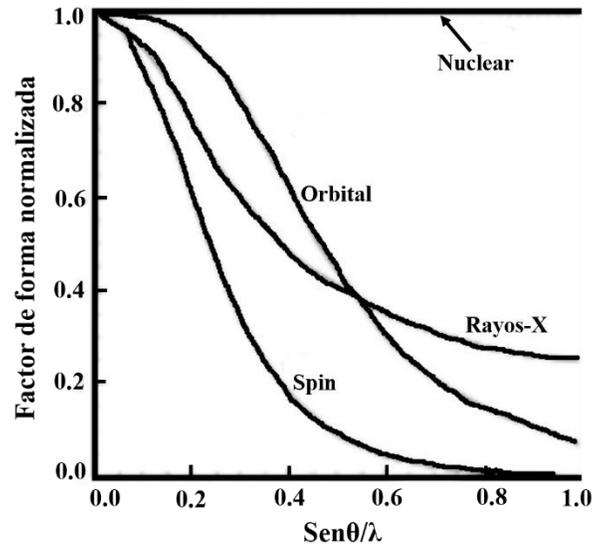
### II.2.2. Difracción de Neutrones

Difracción de neutrones es una técnica complementaria al uso de rayos X. Los neutrones son dispersados por el núcleo en vez de la nube electrónica la sección eficaz de dispersión varía de una manera compleja con el número de neutrones y protones en el núcleo.

La difracción de neutrones es una técnica que sirve para estudiar particularmente materiales magnéticos, y son muy apropiados para estudiar las posiciones de estructuras atómicas como: H, O en la presencia de los metales pesados. Es una técnica muy apropiada para el estudio del refinamiento de las estructuras cristalinas.

Los neutrones tienen un momento magnético y por tanto son dispersados por los espines electrónicos no-apareados de los materiales, de modo que los patrones de dispersión de neutrones son sensibles al arreglo de los espines electrónicos y esto se reflejará en patrón de difracción.

La difracción de neutrones es un método cristalográfico para determinar la estructura atómica y magnética de los materiales. La interacción de los neutrones con la materia se da de varias maneras haciendo de esta técnica superior en muchos aspectos a la técnica de difracción de rayos X. El neutrón no posee carga, por lo tanto se aprovecha la interacción con los núcleos atómicos a distancias muy cortas, de  $10^{-14}$  a  $10^{-15}$  m. La interacción con un material cristalino ordenado produce la dispersión de Bragg y como resultado se obtiene varias reflexiones  $hkl$  de un monocristal o patrones de difracción, dando resultados que son muy similares al de la difracción de rayos X, proporcionando la misma información estructural. La dispersión de neutrones depende de la naturaleza de la dispersión del núcleo y, en consecuencia, átomos con números atómicos similares frecuentemente tienen diferentes longitudes de dispersión de neutrones. Además, en contraste a dispersión de rayos X, la dispersión de neutrones por los nucleídos son virtualmente independientes del ángulo de dispersión, ver la Figura 15. La dispersión magnética puede o no puede resultar en una re-orientación de los espines de los neutrones. Esta dispersión resulta de una interacción con el espín y las componentes orbitales de los momentos magnéticos, provenientes de los electrones de valencia no-apareados. La dispersión magnética tiene una dependencia angular similar a los de dispersión de rayos X por electrones. Así, en contraste a la dispersión nuclear, la dispersión magnética de neutrones es altamente dependiente de la dispersión angular, (ver Figura 15), donde se muestra la dependencia angular típica de los factores de forma normalizada de los espines, orbitales, nuclear para dispersión de neutrones, y estos son comparados al factor de forma para dispersión de rayos X.



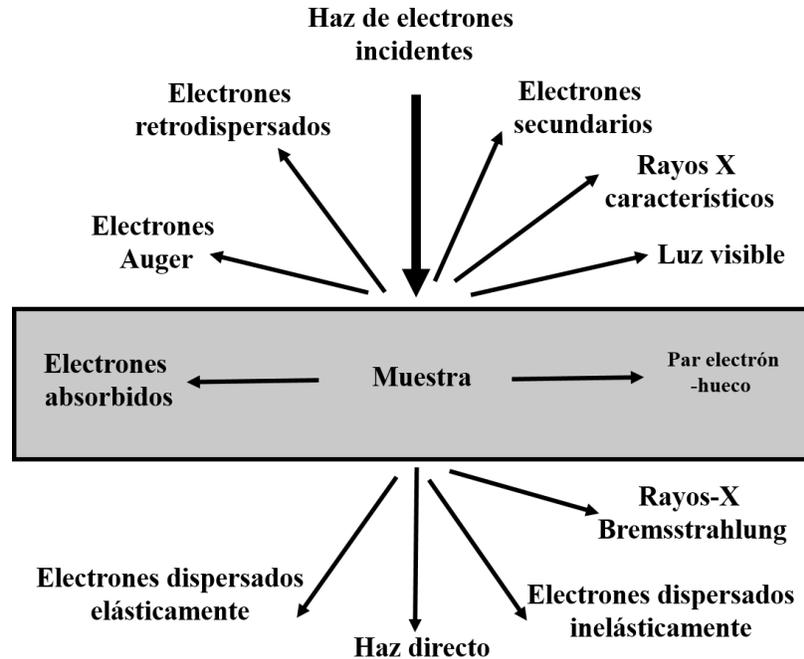
**Figura 15.** Factor de forma normalizada vs  $\text{Sen}\theta/\lambda$ . Adaptado de [24].

Hay átomos que poseen núcleos con varios isótopos y que usualmente tienen diferente “longitud” de dispersión de neutrones y de sección eficaz. La dispersión de neutrones de núcleos con varios isótopos da lugar, en parte, a una dispersión nuclear incoherente isotrópica. [24]

En la difracción de neutrones en una muestra esta se coloca frente a un haz de neutrones térmicos o fríos y la intensidad en el patrón contiene información acerca de la estructura cristalina de la muestra. Una aplicación práctica de dispersión/difracción de neutrones elásticos es la medida precisa del parámetro de red de los metales y otros materiales cristalinos. La radiación de neutrones provee mayor penetración que los rayos X, luego, mediante la difracción de neutrones se puede medir la tensión residual a profundidad de alrededor de 50 mm. La difracción de neutrones es una técnica muy efectiva, no destructiva, para medir la tensión en materiales policristalinos, incluyendo los compuestos metálicos. [25]

### II.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

Un haz de electrones también puede ser considerado un tipo de radiación ionizante, que es capaz de remover los electrones de la capa interna de los átomos individuales de la muestra. La ventaja de usar radiación ionizante es que produce un amplio rango de señales secundarias después de la interacción con la muestra. [26] En la Figura 16 se muestra las diferentes señales que se producen después de la interacción del haz de electrones con la materia; tomando cada uno de estas señales podemos generar diferentes técnicas de microscopía y de espectroscopía.



**Figura 16.** Diferentes tipos de señales producidos en una interacción del electrón con la materia. El diagrama ha sido adaptado de [26].

Los electrones presentan características de onda-partícula. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se fundamenta en esta propiedad dual de los electrones. Los fenómenos de la difracción de electrones e interferencia son producto de la interacción entre las ondas electrónicas. En el siglo 20, los físicos descubrieron que los electrones tenían un comportamiento onda-partícula, y de Broglie postuló la relación entre el momentum,  $p$ , y la longitud de onda,  $\lambda$ .

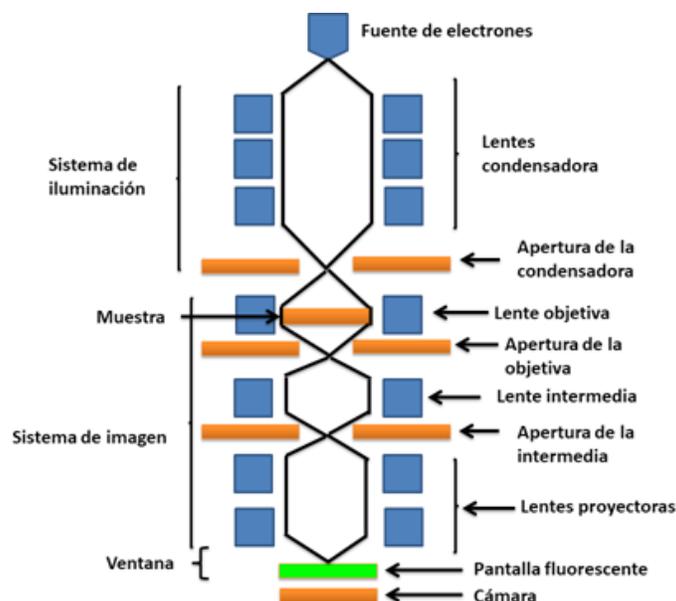
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \dots \quad (17)$$

Siendo  $h$  la constante de Planck.

Debido a que la longitud de onda del electrón es comparable a las dimensiones atómicas, hace que los electrones sean fuertemente difractados por un arreglo ordenado de átomos en un cristal, este fue observado por primera vez por Davisson y Germer (1927).

Para un voltaje de aceleración de 50 kV, la longitud de onda asociada es  $\sim 5$  pm de modo que los electrones pueden penetrar distancias del orden de micrómetros dentro de un sólido. Si el sólido es cristalino, entonces los electrones son difractados por planos atómicos del material, similar a los rayos X. Por lo tanto es posible formar patrones de *difracción de electrones*, con los electrones que han atravesado la muestra delgada.

Los electrones se comportan como ondas, pero también como partículas cargadas negativamente, por lo tanto, los electrones pueden ser dirigidos por los campos eléctricos y magnéticos. Ernst Ruska en el año 1931 basada en estas ideas construyó el primer microscopio electrónico de transmisión (TEM).



**Figura 17.** Diagrama de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Un TEM moderno (ver Figura 17) está compuesto de un sistema de iluminación, el portaobjeto de la muestra, un sistema de lentes objetivas, un sistema de magnificación, un sistema de toma de datos, y un sistema de análisis químico. El cañón de electrones es el corazón del sistema de iluminación; que típicamente usa una fuente de emisión termo-iónica  $\text{LaB}_6$  o una fuente de emisión de campo. El cañón de  $\text{LaB}_6$  da una corriente de alta iluminación pero la densidad de corriente y la coherencia del haz son inferiores al de emisión de campo. Con la fuente de emisión de campo se puede realizar imágenes de red coherente y hacer un microanálisis de alta resolución espacial.

El sistema de iluminación también incluye lentes condensadoras que son muy importantes para formar una sonda electrónica muy pequeña. El portaobjeto de la muestra es clave para el análisis de estructuras, para realizar observaciones in-situ. La lente objetiva es la que determina el límite de la resolución de la imagen. El sistema de magnificación consiste de lentes intermedias y lentes de proyección, y da una magnificación de hasta 1.5 M. El sistema de adquisición de datos tiende a ser digital con el uso de dispositivo acoplado de carga (CCD), cual nos permite procesamiento de datos y cuantificación. Finalmente, sistema de análisis químico comprende la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) y espectroscopía de pérdida de energía del electrón (EELS).

### II.2.3.1. Formación de Imagen en un TEM

Ilustraremos el proceso de formación de imagen en un TEM. Por simplicidad consideraremos TEM como un microscopio de una sola lente, donde hay una lente objetiva para la formación de la imagen y las lentes intermedias y proyectoras los omitiremos. Esto se justifica porque la resolución de un TEM está dada principalmente por las lentes objetivas. Consideremos una muestra de hoja delgada que es iluminada por un haz de electrones paralelos o cercanamente paralelos. El haz de electrones se difracta por las redes del cristal, formando los haces difractados que se propagan en diferentes direcciones. La interacción electrón-muestra se refleja en la función de onda  $\Psi(x, y)$  del electrón. Para una muestra delgada y electrones con alta energía, la función de onda transmitida  $\Psi(x, y)$  en la salida de la muestra estará compuesta de ondas frontales dispersadas. Los haces difractados se enfocan en el reverso del plano focal, donde hay una apertura de la lente objetiva. Las ondas dejan la muestra en la misma dirección (y con ángulo  $\theta$  respecto al eje óptico) en el reverso del plano focal, forman el patrón de difracción. Los electrones dispersados a un ángulo  $\theta$  experimentan un corrimiento de fase producido por las aberraciones cromáticas y esféricas de las lentes, y ese corrimiento de fase es una función del ángulo de dispersión, así, la amplitud de difracción en el reverso del plano focal está dada por:

$$\Psi'(u) = \Psi(u)\exp[i\chi(u)] \quad \dots \quad (18)$$

Donde  $\Psi(u)$  es la transformada de Fourier de la onda  $\Psi(x, y)$  a la salida de la muestra,  $u$  es el vector del espacio recíproco que está relacionado con el ángulo  $\theta$  de dispersión, dado por  $u = \frac{2\text{Sen}\theta}{\lambda}$ , y  $\chi(u)$  es determinado por los coeficientes de aberración esférico  $C_s$  de las lentes objetiva y por el desenfoque de las lentes  $\Delta f$ : [27]

$$\chi(u) = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 - \pi \Delta f \lambda u^2 \quad \dots \quad (19)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del electrón. La aberración y desenfoque de las lentes se hacen para modular las fases de los haces de Bragg distribuidos en el espacio recíproco. La imagen TEM es el resultado de la interferencia de los haces dispersados a diferentes ángulos, y ese patrón de interferencia es afectado por la modulación de fase producida por la aberración de las lentes objetivas. La imagen se calcula de acuerdo a:

$$I(x, y) = |\Psi(r) * t_{obj}(x, y)|^2 \quad \dots \quad (20)$$

Donde  $*$  indica un cálculo de convolución de  $(x, y)$ ,  $t_{obj}(x, y)$  es la inversa de la transformada de Fourier de la función de fase  $\exp[i\chi(u)]$ . La convolución de la función de transferencia de las lentes da las características de la transferencia de la información no lineal de las lentes objetivas.

### II.2.3.1.1. Mecanismos de Contraste

Las imágenes en TEM son en general determinados por tres tipos de contrastes. Primero, el contraste por difracción, el cual es debido a la distorsión en la orientación del cristal. Así que la intensidad difractada del haz de electrones es perturbado. El contraste es observado en el modo imagen de campo brillante.

Segundo, el contraste de fase producido por la modulación de fase de la onda electrónica incidente cuando se transmite a través de un potencial del cristal. Este tipo de contraste es sensible a la distribución del átomo en la muestra y esta es la base del TEM de alta resolución. Para ilustrar la física del contraste de fase, consideremos la modulación de potencial del cristal a la longitud de onda del electrón, esta longitud de onda puede ser calculada usando la relación de Broglie. Cuando un electrón viaja a través del campo de potencial del cristal, su energía cinética se perturba por la variación del campo de potencial, cual resulta en un corrimiento de fase con respecto a la onda electrónica que viaja en un espacio libre de campo de potencial. Para una muestra de espesor  $d$ , el corrimiento de fase es: [27]

$$\Phi \approx \sigma V_p(b) = \sigma \int_0^d V(r) dz \quad \dots \quad (21)$$

Donde:  $\sigma = \frac{\pi}{\lambda U_0}$ ,  $b = (x, y)$ ,  $U_0$  es el voltaje de aceleración, y  $V_p(b)$  es el espesor del potencial proyectado del cristal. Por lo tanto, desde el punto de vista de fase, la onda del electrón es modulado por un factor de fase.

$$Q(b) = \exp[i\sigma V_p(b)] \quad \dots \quad (22)$$

Esto se conoce como la aproximación de fase del objeto (POA), donde el cristal actúa como una rejilla filtro de fase. Si el haz incidente viaja a lo largo de un eje de zona con bajo orden, la variación de  $V_p(b)$  que atraviesa filas atómicas es una función en puntas, porque un átomo puede aproximarse como una barrera de potencial delgada con su ancho del orden de 0.2-0.3 Å. Esta variación fina de la fase es la base del contraste de fase, el cual es fundamental en la formación de la imagen con alta resolución atómica en TEM (HR-TEM).

Finalmente, el contraste debido a la masa-espesor o contraste producido por el número atómico. Los átomos con diferentes números atómicos exhiben diferentes potenciales de dispersión. Así la imagen que es formada por los electrones dispersados a ángulos altos; el contraste en la imagen varía según el número atómico promedio a lo largo de la dirección del haz. Este tipo de imagen es usualmente realizado en un STEM.

### II.2.3.1.2. Interpretación de Imagen

En las imágenes del TEM de alta resolución, es común determinar si los átomos son oscuros o brillantes. Para ello la aproximación de fase débil del objeto (WPOA), es hecho. Si la muestra es

muy delgada de modo que el potencial proyectado cumpla  $|\sigma|V_p(b) \ll 1$ , la función de rendija de fase se puede aproximar por:

$$\Psi(b) \approx 1 + i\sigma V_p(b) \quad \dots \quad (23)$$

Tomando en cuenta que:

$$I(x, y) = |\Psi(r) \times t_{obj}(x, y)|^2 \quad \dots \quad (24)$$

Ignorando el término  $\delta^2$ , la intensidad de la imagen está dada por:

$$I(x, y) \approx 1 - 2\sigma V_p(b) \times t_s(b) \quad \dots \quad (25)$$

Donde:  $t_s(b) = Im[t_{obj}(b)]$ . El término  $2\sigma V_p(b) \times t_s(b)$  es consecuencia de la interferencia entre el haz transmitido central con los haces reflejados de Bragg. Alguna modulación de fase provocada por las lentes podría dar lugar a una variación de contraste en la imagen que se observó. Bajo el desenfoque de Scherzer,  $t_s(b)$  puede aproximarse a una función del tipo Gaussiana negativa con una cola de oscilación pequeña, así, el contraste de imagen, bajo el WPOA, es directamente relacionado al espesor-potencial 2D proyectada del cristal, y la imagen refleja la estructura proyectada del cristal. Esta es la base del análisis estructural usando HRTEM. Por otro lado, el contraste de la fila de átomos se determina con el signo y distribución del espacio real de  $t_s(b)$ . La convolución de  $t_s(b)$  cambia con el potencial, la fase de los haces reflejados de Bragg: Tomamos una transformada de Fourier de  $I(x, y)$ .

$$FT[I_p] \approx \delta(u) - 2\sigma FT[V_p(u)]T_s(u) \quad \dots \quad (26)$$

La función  $\delta(u)$  representa el haz transmitido central fuerte (000). La transformada de Fourier del potencial del cristal,  $FT[V_p(b)]$ , es la amplitud de difracción de los haces de Bragg bajo la aproximación de la dispersión cinemática. La contribución de cada haz difractado a la imagen se modifica mediante la función  $T_s(u) = Sen\chi E(u)$ , donde  $E(u)$  es la función envoltura que depende de factores tales como la atenuación de energía finita de la fuente, la atenuación del foco, convergencia del haz, vibración mecánica del microscopio, movimiento de la muestra durante la adquisición de la imagen, voltaje y la inestabilidad de la corriente en las lentes.

La función de envoltura define la máxima frecuencia de corte que puede transferirse al sistema óptico.  $T_s(u)$  Es conocida como la función de transferencia de contraste-fase (PCTF), que caracteriza la propiedad de transferencia de información de las lentes objetivas.

La PCTF depende fuertemente del desenfoque de la lente objetiva. La interpretación de la resolución de la imagen que está directamente asociada con la estructura del cristal, es decir, la resolución de la estructura es determinada por el ancho de banda que pasa información. Scherzer fue quien primero estudió estos detalles, el cual es la resolución estructural más alta de  $R =$

$0.66\lambda^{\frac{3}{4}}C_s^{\frac{1}{4}}$ , del cual se deduce un desenfoque de  $\Delta f = \left(\frac{3}{4}C_s\lambda\right)^{\frac{1}{2}}$ . En esta condición de foco, la función  $t_s(b)$  se aproxima a una función Gaussiana negativa, así, los átomos tienden a estar en contraste oscuro para cristales delgados. Esto da lugar a una condición de imagen óptima en el HRTEM. En resumen, el contraste de imagen en HRTEM es muy sensible al valor del desenfoque. Un cambio ligero en el desenfoque podría dejar a un contraste inverso. Un cambio de signos en las amplitudes de difracción hace difícil coincidir la imagen observada directamente con la proyección de las filas atómicas en el cristal. Esta es una de las razones por la cual la simulación de imágenes es un paso crucial en el análisis cuantitativo de las imágenes HRTEM. [27]

### II.2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

La posibilidad de emplear el principio de barrido para imágenes de alta resolución de muestras delgadas en modo de transmisión fue realizada por Crewe [27], quien introdujo el uso de cañones de emisión de campo. Las imágenes de campo oscuro, a partir de un detector anular en un microscopio STEM mostraron las primeras imágenes de microscopía electrónica de átomos individuales, desde esa fecha el STEM ha ido desarrollándose y tiene varias ventajas respecto a un TEM. En un instrumento STEM, se forma una sonda muy punteaguda de electrones, unas lentes electrónicas objetivas potentes que demagnifican una fuente pequeña, y es barrido sobre la muestra en una celda de cuadrículas (raster) bidimensionales. La sonda electrónica es esencialmente convergente: el ángulo de convergencia es inversamente proporcional a la mínima medida de la sonda, la cual determina la resolución del microscopio. Los haces electrónicos convergentes forman un patrón de difracción en un plano posterior a la muestra. Algunas partes de este patrón de difracción son coleccionadas en un detector, creando una señal que se muestra en una pantalla de rayos catódicos para formar la imagen. Si el detector usa el haz de electrones directamente, es decir toma el haz central de los patrones de difracción, se forma una imagen de campo brillante. La detección, de los electrones dispersados fuera del haz central genera una imagen de campo oscuro. A fin de tomar las imágenes en un período razonable de tiempo se requiere el uso de un cañón de emisión de campo (FEG) en un STEM de alta resolución. La fuente de electrones efectivos de un FEG tiene un diámetro de 4-5 nm, comparado a 1-5  $\mu\text{m}$  para cañones con  $\text{LaB}_6$  o filamentos muy finos de tungsteno. La demagnificación necesaria para la sonda de electrones no es grande, porque la fuente FEG tiene un brillo con un factor de  $10^4$  ó  $10^3$  más intenso que el filamento de tungsteno o la de un filamento puntual de  $\text{LaB}_6$ , la corriente total en el haz de electrones se incrementa cuando los diámetros de los haces de electrones sean menores a 10 nm. La corriente en un haz de electrones de 1 nm de diámetro es típicamente alrededor de 0.5 nA. Con un FEG, las imágenes de campo brillante u oscuro pueden tomarse en unos pocos segundos. En un STEM la lente objetiva determina las imágenes características.

En un STEM pueden usarse muchos detectores y ser usados simultáneamente para producir señales los cuales pueden sumarse, multiplicarse, etc. Una variedad de señales de STEM pueden obtenerse, en adición a las señales de campo claro y campo oscuro derivado de la dispersión elástica de los electrones en la muestra. También se pueden formar imágenes detectando las radiaciones secundarias, tales como los electrones secundarios de baja energía, electrones Auger, y rayos X

característicos. La naturaleza serial de todas estas señales de imágenes brinda la posibilidad para hacer comparaciones cuantitativas y correlacionar la información sobre la composición de la muestra, cristalografía, y morfología. En STEM la calidad de la imagen puede disminuir por fluctuaciones en la emisión de la punta de emisión de campo, como resultado de la fluctuación de la función de trabajo de la superficie de la punta cuando intervengan las moléculas de gases residuales mediante la adsorción y desorción; tales fluctuaciones pueden dar lugar a que las imágenes tengan una apariencia con rayas. Estos efectos pueden ser minimizados si el cañón de electrones se opera con alto vacío, pero aún así es difícil de eliminar el efecto de estos completamente.

#### **II.2.3.2.1. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido**

Las imágenes STEM de campo brillante que se obtienen con un detector axial pequeño muestran el mismo contraste que una imagen TEM de campo brillante. Los efectos de contraste de fase incluyendo la inversión de contraste con desenfoque y franjas de Fresnel, amplitud de contraste debido a la difracción y dispersión inelástica, son similares.

Por lo tanto, hay una tendencia de usar ángulos grandes del detector, el contraste de la imagen se reduce algo y la resolución mejora ligeramente. Para STEM, generalmente se usa un detector EELS, así que la imagen de campo brillante puede formarse con todos los electrones transmitidos a través de la muestra o filtrando los electrones con energía, menores a 1 eV. Para muestras gruesas, comparable con su camino libre medio, para una dispersión inelástica, la diferencia con las muestras puede ser significativa. La resolución y contraste de las imágenes disminuye para muestras gruesas. La dispersión inelástica produce una atenuación de las energías de los electrones transmitidos.

En TEM, la aberración cromática de las lentes objetivas disminuye la resolución, pero en STEM, está colocada antes de la muestra, el efecto de tal energía atenuada es despreciable. En general, la resolución y/o contraste es mejor para STEM que para TEM para un espesor dado de la muestra. El efecto de la aberración cromática disminuye con el voltaje de aceleración, y es proporcional a la razón de la atenuación de la energía y a la energía del haz incidente. La eficiencia de colección de la señal del campo oscuro es mucho mayor que para el TEM de campo oscuro, para lo cual solamente una pequeña parte del patrón de difracción puede ser tomada por la apertura de la lente objetiva.

La dependencia Z de la imagen de campo oscuro anular (ADF) nos permite detectar los átomos pesados en una matriz de átomos livianos. Sin embargo, si el material de átomo liviano es microcristalino, las variaciones de intensidades de difracción producen fluctuaciones grandes en la intensidad de la imagen ADF, obscureciendo a los átomos pesados. Cuando se usa un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), se obtiene un contraste que depende de Z, independiente de la cristalinidad. La señal coleccionada viene, en parte, de la dispersión elástica

de ángulo alto que tiene un valor promedio dependiente del cuadrado del factor de dispersión atómico,  $f(u)$ , donde  $u$  es la variable angular, igual a  $\frac{2}{\lambda} \text{Sen}(\frac{\varphi}{2})$  para un ángulo de dispersión  $\varphi$ .

La parte predominante de la señal viene de la dispersión difusa térmica el cual es intrínsecamente una dispersión de ángulo alto, porque, aún para una dispersión de primer orden, la intensidad depende del cuadrado de  $uf(u)$ . Recientemente, se ha demostrado que el modo HAADF puede dar una buena imagen de alta resolución en cristales a lo largo de los principales ejes de zona, donde la diferencia en Z de las columnas atómicas paralelas al haz de electrones. Para una muestra relativamente gruesa, la influencia de la dispersión múltiple a ángulos muy altos puede producir cambios sorprendentes de contraste cuando el diámetro interno del detector ADF se varía. Para muestras delgadas, si un detector anular delgada se usa, con alrededor de 10% de diferencia entre los diámetros internos y externos, las imágenes pueden obtenerse de diferentes rangos de ángulos de difracción, por lo tanto, las componentes de la muestra que difractan de manera diferente pueden ser identificados (Figura 18). Detectores circulares en el área del campo oscuro, se desdobra dentro de dos medias semicirculares y pueden sumarse o restarse.

Con una descripción simple de óptica geométrica podemos dar una aproximación usual a las intensidades de las imágenes. Un incremento o reducción lineal en el potencial proyectada de la muestra, actúa como un prisma para electrones, desviando el haz incidente. Si la desviación posee algún componente en la dirección perpendicular a la rendija entre los dos detectores semicirculares, la señal en uno de los detectores se incrementa y en el otro disminuye. La diferencia de las señales corresponde a la gradiente del potencial proyectado de la muestra, esto puede ser positivo o negativo. La suma de las señales, es proporcional al potencial proyectado para un objeto de fase débil, y puede ser usada como señal de referencia.

El modo de imagen diferencial, es común en algunos casos para detectar partículas en una matriz cual genera señales muy finas, y estas pueden ser positivas o negativas en las fronteras de las partículas. También puede ser usada para detectar campos magnéticos en una muestra cual desvían el haz incidente.

Un detector circular se desdobra en cuatro cuadrantes, donde se pueden agregar o restar señales en diferentes cuadrantes, como resultado ellos podrían definir la dirección y fuerza de los campos magnéticos. La dificultad con este aprovechamiento es que la señal de variación de los campos magnéticos depende del espesor de la muestra. Una subdivisión del detector en ocho cuadrantes, con dos conjuntos concéntricos de cuatro cuadrantes, permite la separación de la señal magnética, cual es común en dispersión de bajos ángulos de la señal estructural.

#### **II.2.3.2.2. Teoría de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido**

Para muestras delgadas, el efecto de la muestra se representa bastante bien por una función de transmisión,  $q(x, y)$ , que multiplica la función de onda del haz incidente. El potencial electrostático dentro de la muestra modifica la energía y longitud de onda de los electrones, que

actúa como un índice refractivo ligeramente mayor que la unidad, cual modifica la fase de la onda de electrones por una cantidad proporcional a la proyección de la distribución del potencial en la dirección del haz incidente:

$$\int \varphi(x, y, z) dz = \varphi(x, y) \quad \dots \quad (27)$$

Por lo tanto, la función de transmisión es:

$$q(x, y) = \exp(-i\sigma\varphi(x, y)) \quad \dots \quad (28)$$

Donde:  $\sigma$  es la constante de interacción igual a:  $\frac{2me\lambda}{h^2}$ .

Que toma el nombre de aproximación de fase del objeto (POA), cual es válido para muestras muy delgadas, pero sin la limitación de las aproximaciones fase débil del objetos (WPOA), que asume  $\sigma\varphi(x, y) \ll 1$ , cual es válido solamente para materiales de átomos livianos.

Para un cañón de emisión de campo, el haz incidente converge sobre la muestra y puede asumirse completamente coherente, como si proviniera de una fuente puntual, y puede ser representado por una función delta  $\delta$ . La función de coherencia en la posición de la apertura de la lente objetiva es dada, de acuerdo al teorema Zernike- van Cittert, por la transformada de Fourier de la distribución de la fuente efectiva.

Para dimensiones comunes de un sistema de iluminación FEG, el ancho de la función de coherencia está en el orden de varios milímetros, y por supuesto mucho más grande que el diámetro de las aperturas de la lente objetiva usada para una imagen STEM óptimo.

Para medida común de fuentes más grandes para fuente de electrones térmicos, el ancho de la función de la no coherencia en la apertura de la lente objetiva es alrededor de 1 pm, es una buena aproximación que las ondas de electrones llegan a la muestra de todas partes desde la apertura de 50 a 100 pm, y son completamente incoherentes. Si asumimos la fuente de electrones como una función delta, la onda de electrones viene a través de las lentes objetivas y viene expresada por la función de las lentes,  $T(u)$ .

$$T(u) = A(u)\exp[i\chi(u)] \quad \dots \quad (29)$$

Donde:  $u = \frac{2}{\lambda} \text{Sen}(\frac{\varphi}{2})$ , para un ángulo de dispersión  $\varphi$ , y la función de aperture  $A(u) = 1$ , si:  $u < u_0$ ,  $A(u) = 0$ , si:  $u_0 < u$ , y el factor de fase es:

$$\chi(u) = \pi\Delta\lambda u^2 + \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 \quad \dots \quad (30)$$

$\Delta f$ : Desenfoque,  $C_s$ : constante de aberración esférica. La aproximación usada para microscopía electrónica en los niveles de corriente de resolución, las aberraciones fuera de eje o de alto orden,

podría agregar más términos en la función de fase, son ignorados y se asume que el astigmatismo ha sido corregido. La amplitud de la onda incidente sobre la muestra es dada por la transformada de Fourier de  $T(u)$  como la función de atenuación  $t(x)$ , cual representa una deformación de la imagen ideal de la fuente debido al desenfoque y a las aberraciones de las lentes. Trasladando el haz incidente por una cantidad  $X$ , la onda transmitida a través de la muestra es  $q(x) \times t(x - X)$ . Aplicando la transformada de Fourier y elevando al cuadrado esta función produce la distribución de la intensidad sobre el plano del detector como:

$$I_x(u) = |Q(u) * T(u) \exp(2\pi i u X)|^2 \quad \dots \quad (31)$$

La operación de convolución se denota por:  $*$ . Si el detector tiene una función de transmisión,  $D(u)$ , la señal detectada como una función de la posición del haz incidente es:

$$S(X) = \int D(u) I_x(u) du \quad \dots \quad (32)$$

Es común distinguir el haz transmitido de las ondas dispersadas, luego:

$q(x) = 1 - p(x)$ , cuya transformada de Fourier es:  $Q(u) = \delta(u) - P(u)$ , luego se obtiene:

$$S(X) = \int D(u) A(u) du + \int D(u) |P(u) * T(u) \times \exp(2\pi i u X)|^2 du - \int D(u) * T(u) \exp(-2\pi i u X) \times [P(u) * T(u) \exp(2\pi i u X)] du - c. c \quad \dots \quad (33)$$

Donde:  $c. c$ , indica el complejo conjugado de los términos anteriores. Usando la relación:

$$Q(u) * T(u) \times \exp(2\pi i u X) = \exp(2\pi i u X) [q(X) * t(X) \times \exp(-2\pi i u X)] \quad \dots \quad (34)$$

Luego, la ecuación anterior puede ser escrita como:

$$S(X) = \int D(u) A(u) du + \int D(u) |p(u) * t(X) \times \exp(-2\pi i u X)|^2 du - p(X) * [t(X) \int D(u) * T(u) \times \exp(-2\pi i u X) du] - c. c \quad \dots \quad (35)$$

El término  $\int D(u) A(u) du$ , viene del haz incidente. El segundo término viene de las ondas dispersadas, de adentro y fuera del cono del haz incidente. Esto es un término de segundo orden en  $p(X)$  y representa una integración sobre intensidades.

El tercer término y su complejo conjugado son de primer orden en  $p(X)$ , derivado desde el efecto de la interferencia coherente de las ondas incidentes y dispersadas superpuestas y así contribuir a la intensidad solamente dentro de la mancha del haz central definido por  $A(u)$ . Luego, es fácil obtener las intensidades de las imágenes para varias formas de la función del detector,  $D(u)$ . Para detectores muy pequeños localizados sobre el eje, una buena aproximación es:  $D(u) = \delta(u)$ . Luego, se obtiene:

$$S(X) = |q(X) * t(X)| \quad \dots \quad (36)$$

Esta expresión es idéntica al campo brillante en TEM con una iluminación del haz paralelo. La función de transmisión de la muestra es representada por la función de atenuación y su módulo es elevado al cuadrado. En la aproximación de fase débil del objeto (WPOA), la intensidad de la imagen es dado simplemente por:

$$I(X) = 1 + 2\sigma\varphi(X) * s(X) \quad \dots \quad (37)$$

Donde:  $s(X)$  es la transformada de Fourier de  $\text{Sen}\chi(u)$ , la parte imaginaria de la función de transferencia, así una representación de puntos directos es dado por el potencial proyectado. Para un detector anular que colecciona todos los electrones dispersados fuera del círculo del haz central, el producto  $D(u)T(u)$  es cero y permanece solamente el segundo término.

En general, este término no es fácil de evaluar, si aproximamos que la contribución de la intensidad dispersada desde el círculo del haz central es proporcional a la señal desde fuera del círculo del haz central (esto puede ser aproximado para el caso de la dispersión de un átomo aislado individual), por lo tanto se asume que  $D(u)$  es una constante:

$$S(X) = \int |P(u) * T(u)\exp(2\pi iuX)|^2 = \int |p(X) * t(x - X)|^2 dX = |p(X)|^2 * |t(X)|^2 \quad \dots \quad (38)$$

La segunda igualdad cumple con el teorema de Parseval y el resultado implica que el cuadrado de la función de dispersión  $p(X)$  genera su imagen; luego se hace una convolución con una función de atenuación igual a la distribución de intensidad del haz incidente. La imagen del campo oscuro anular (ADF) se describe como una imagen incoherente.

Para la aproximación WPOA, se tiene:  $\sigma\varphi(X) \ll 1$ , luego la intensidad de la imagen depende de  $\varphi^2(X)$ , y un pequeño punto brillante debe aparecer en la imagen de un pico positivo en su potencial (es decir un átomo aislado) o para un pico negativo (es decir un hueco en un cristal perfecto delgado). Asumiendo que  $t(X)$  es una función Gaussiana, se obtiene que la resolución de la imagen ADF es mejor que la del campo brillante por un factor  $\sqrt{2}$ .

Asumiendo que  $D(u)$  puede ser reemplazado por una constante, es razonable suponer que la dispersión del objeto da una distribución de intensidad que disminuye ligeramente desde el centro del patrón de difracción como es el caso para los átomos aislados individuales o para materiales amorfos.

Para casos particulares, caso de dos átomos cercanamente espaciados, el patrón de difracción tiene oscilación sinusoidal de periodicidad comparable a las dimensiones de la apertura. Si  $D(u)$  representa un eje, un hueco circular más pequeños que el disco del haz central, la distribución de intensidad en la imagen puede ser evaluada.

Si la integral es una función cual cae desde un pico central, multiplicando  $t(X)$  por esta función se tiene el efecto de hacer función de atenuación más delgada y la resolución es mejorada. Sin

embargo, este cae fuera a medida que el diámetro del hueco del detector se incrementa, la constante disminuye para objetos de fase débil y se hace cero para un detector de diámetro  $A(u)$ . Para,  $D(u) = A(u)$ , se hace negativo, por lo tanto la imagen del campo brillante tiene la misma resolución que la de una de campo oscuro, aunque el contraste es relativamente pobre debido a la intensidad de ruido, y es una constante. Para mejorar la resolución de la imagen del campo brillante, es necesario encontrar una función del detector,  $D(u)$ , tal que la integral en la ecuación (38) represente una función del tipo delta, cual es más angosta que  $t(X)$ . Si  $D(u)$  representa un anular delgado, con la diferencia de 10% entre los diámetros internos y externos, luego el radio promedio es igual a la medida óptima de la apertura del campo brillante, la resolución del campo brillante será mejorada por un factor de 1.7. Por el principio de reciprocidad, el modo STEM de campo brillante anular delgado es equivalente a modo del campo brillante en TEM, usando un haz incidente del tipo cono hueco.

En TEM, el patrón de difracción y las intensidades de la imagen son calculados usando una de las aproximaciones en 3D, muchas teorías de difracción de haces dinámicos, como por ejemplo: ondas de Bloch o método multislide.

En el método de multislide la amplitud del haz incidente es descrito por la función de atenuación,  $t(x, y)$ . Como  $t(x, y)$  no es periódico, esto se coloca dentro de una celda unitaria grande que corresponde a un número grande de la celda unitaria de la red cristalina, asumiendo una continuación periódica. El efecto de imponer una periodicidad grande sobre la estructura en el espacio real de la muestra, la función de dispersión continua en el espacio recíproco es en un punto de la red finamente espaciado, así el número efectivo de haz difractado logra a ser muy grande.

El caso más simple, la imagen de la franja de la red, consideramos estructuras periódicas, de periodicidad  $a$ , son puntos de difracción en fila en 1D con dimensiones de la apertura de la lente objetiva en forma de discos puntuales de difracción. La amplitud de patrones de difracción viene descrito por:

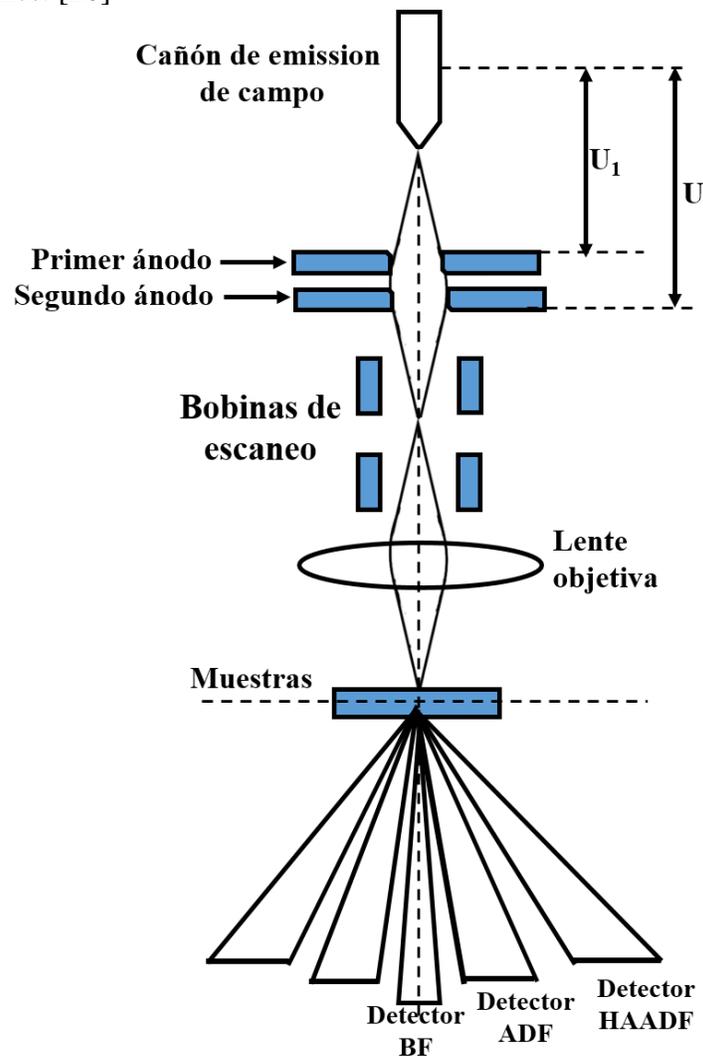
$$\Psi(u) = T(u) \exp(2\pi i u X) * \sum F_h \delta(u - \frac{h}{a}) \quad \dots \quad (39)$$

La distribución de intensidad, que incluye todas las interacciones coherentes de los haces de difracción con el haz incidente y los restos.

En la región de solapamiento de los discos puntuales de difracción, aparecen patrones de franjas de interferencia. El punto medio de la región de solapamiento de los discos que corresponden a las reflexiones  $h$  y  $h + 1$  caen en  $u = +\frac{1}{2}a$  relativo a la reflexión  $h$  y en  $u = -\frac{1}{2}a$  relativo a la reflexión  $h - 1$  y  $h$ , por lo tanto la intensidad en ese punto, es:

$$\left| \Psi\left(u + \frac{1}{2}\right) \right|^2 = \left| F_h \exp\left[i\chi\left(\frac{1}{2a}\right) + \frac{\pi i\chi}{a}\right] + F_{h+1} \exp\left[i\chi\left(-\frac{1}{2a}\right) - \frac{\pi i\chi}{a}\right] \right|^2 = |F_h|^2 + |F_{h+1}|^2 + |F_h| * |F_{h+1}| \cos\left(\frac{2\pi\chi}{a} + \alpha\right) \quad \dots \quad (40)$$

$a$  Es la diferencia de fase entre las dos reflexiones, como consecuencia de que  $\chi(u)$  es simétrico. Si un pequeño detector es puesto en el punto medio de la región de solapamiento, la imagen STEM muestra franjas sinusoidales de período  $a$  y un corrimiento de las franjas relativo a un punto de origen cual indica la fase relativo de los puntos de difracción, en general es posible derivar todas las fases relativas de todos los puntos de difracción. En el caso de la aproximación de fase débil del objeto (WPOA), esta información pudo permitir sumar las series de Fourier con coeficientes  $F_h$ , generando la proyección del potencial del cristal  $\varphi(x, y)$ . Se puede hacer un análisis un poco ambiguo de la estructura de un cristal delgado, evitando el “problema de fase” que limita el análisis de la estructura de cristales basados sobre datos cinemáticos de difracción de rayos X o difracción de electrones. [28]



**Figura 18.** Un esquema de formación de diferentes técnicas en modo STEM.

## II.2.4. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

### II.2.4.1. Introducción

Se llama microanálisis, al análisis de muestras “muy pequeñas” por cualquier técnica que existe actualmente. Cuando los electrones de una energía apropiada interactúan con la muestra, se produce la emisión de rayos X donde sus energías y su abundancia relativa dependen de la composición de la muestra, por lo tanto un microanálisis se refiere al análisis del contenido elemental de micro-volúmenes. En general, microanálisis es el método más sencillo para analizar muestras microscópicas. Además, la técnica es no destructiva en muchos casos, y la preparación de muestras es relativamente simple.

Dividiremos en tres partes: primero, consideremos el proceso que sigue la excitación de la muestra por haz de electrones. Estamos interesados en el proceso por el cual los rayos X son emitidos. Segundo, estamos interesados en el medio por el cual los rayos X emitidos son coleccionados, ordenados y contados, es decir, deseamos conocer cómo las emisiones energéticas de un electrón excitado de la muestra consiguen ser tomadas en cuenta dentro de los datos analizados.

El microanálisis de rayos X está basado en transiciones electrónicas entre capas atómicas internas. Un electrón energético primario arranca un electrón orbital desde la capa de baja energía  $E_1$ . Un electrón de una capa de alta energía  $E_2$  llena la vacancia, perdiendo energía en el proceso. La energía perdida aparece como radiación emitida con energía  $E_2-E_1$ .

En un microscopio electrónico de barrido (SEM), se saca un electrón desde la capa interna del átomo de la muestra, luego se crea una vacancia y este es llenado por un electrón de la capa de alta energía en el átomo, cayendo a un estado de baja energía, y el electrón que llena la vacancia transfiere su energía, el cual aparece en la forma de radiación electromagnética. La energía de la radiación emitida, es exactamente igual a la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos que participan. Como la diferencia de energía para capas internas es mucho más energético, la radiación aparece como rayos X. Existen muchos niveles de energía, por lo tanto hay muchos mecanismos de llenado de vacancias dentro del átomo. Aún la muestra de hierro puro emitirá rayos X de diferentes energías. El principio es bastante simple: cuando los electrones orbitales son excitados por electrones de suficiente energía, todos los elementos de una muestra emitirán un patrón único y característico de rayos X. El fotón de rayos X crea un pulso de carga en un detector semiconductor, este pulso de carga es convertido en un pulso de voltaje y la amplitud refleja la energía de los rayos X detectados. Finalmente, este pulso de voltaje es convertido en una señal digital, cual produce una cuenta a ser agregada al canal correspondiente de un analizador multicanal. Después de un cierto tiempo, las cuentas acumuladas desde una muestra producen un espectro de rayos X. Por otra parte, el ruido de fondo contiene varias interacciones complicadas, además se producen picos espurios, estas señales modifican el espectro EDX. Por supuesto, los picos frecuentemente se sobreponen, dificultando su resolución.

El análisis cuantitativo de un espectro tiene al menos cinco pasos: 1) contar los picos espurios, 2) identificación de los elementos en el espectro, 3) remover el ruido de fondo, 4) resolución de los picos espectrales, 5) cálculo de la concentración de los elementos. Hoy en día es posible adquirir y analizar en poco tiempo, los espectros complejos de rayos X.

#### **II.2.4.2. Un Poco de Historia**

Los rayos X fueron descubiertos en 1895, posteriormente se postuló que las energías de los rayos X están íntimamente relacionados a la estructura atómica de los compuestos que los emiten. En 1948 se construyó el primer prototipo de un espectrómetro de rayos X comercial. En estos instrumentos, una muestra de composición desconocida es excitada por un haz de rayos X. Como los átomos excitados se relajan a su estado fundamental estable, ellos emiten sus patrones de rayos X característicos, estos son separados en sus componentes de longitud de onda por un cristal de difracción, luego son detectados y medidos. La presencia de los cristales, es la base para resolver rayos X de diferente longitud de onda, cual define a estos instrumentos como un espectrómetro de longitud de onda dispersivo. El sistema de energía dispersiva colecciona rayos X emitidos de todas las longitudes de ondas y los ordena electrónicamente.

#### **II.2.4.3. La Física de los Procesos**

Introduciremos las interacciones más importantes que ocurren dentro de las muestras excitadas: interacciones electrón-muestra y fotón-muestra.

##### **II.2.4.3.1. Interacción electrón-muestra**

Los electrones generados en el cañón de electrones son acelerados a través de un campo eléctrico, adquiriendo una energía cinética y esta energía es depositada en la muestra, y su disipación produce varias señales para el análisis. Para cuestiones de discusión, usaremos el modelo de Bohr de un átomo. Los átomos contienen el núcleo positivamente cargado rodeado por electrones en órbitas discretas con niveles de energías bien definidas.

##### **II.2.4.3.2. Electrones Secundarios**

El electrón primario interactúa con un electrón de la muestra, luego expulsa un electrón con una cierta cantidad de energía cinética. Si el electrón expulsado es débilmente ligado, típicamente con unos pocos eV de energía, luego estos electrones son llamados *electrones secundarios*. Para los microscopistas los *electrones secundarios* son electrones con energías que están por debajo de 50 eV. Como los electrones secundarios poseen poca energía, ellos pueden escapar de la muestra y ser detectados cuando ellos son creados próximo a la superficie, por lo tanto ellos son sensibles a la topografía de la muestra. Electrones secundarios creados en un pico topográfico tiene mayor probabilidad de escapar que los electrones secundarios creados en un hueco topográfico.

Cuando los electrones primarios interactúan con la muestra, ellos son dispersados y atenuados. Debido a la inmensa densidad de electrones secundarios creados por el haz primario, ellos tienen una alta resolución espacial respecto a otras señales disponibles. Los electrones secundarios llevan poca información acerca de la composición elemental de las muestras; sin embargo, sus sensibilidades topográficas y la alta resolución espacial hacen que sean muy usadas en imágenes micrográficas. La sensibilidad a la topografía, hacen que las imágenes de electrones secundarios sean muy fáciles de interpretar visualmente. (Algunas veces, los electrones secundarios también son generados, por dispersión de electrones fuera del área del haz incidente primario). [29]

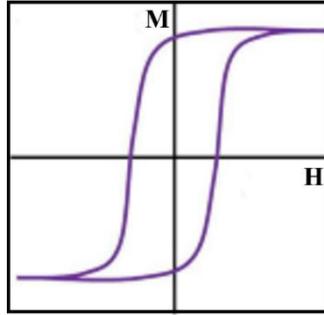
### II.2.5. Caracterización Magnética-Dispositivo de Interferencia Cuántico Superconductor (SQUID) (Magnetometría)

Los dispositivos SQUIDs son magnetómetros muy sensibles que miden campos magnéticos extremadamente pequeños y es un pequeño dispositivo muy sensible a la variación de flujo en un rango medible de voltaje. El voltaje de salida es una función periódica que depende del flujo aplicado, con periodo  $t$  y flujo magnético cuántico  $\phi_0$ , se puede detectar una señal de salida de flujo mucho más pequeño que  $\phi_0$ . Con SQUIDs se pueden medir cantidades físicas que pueden ser transformadas en flujos, tales como: campo magnético o su gradiente, una corriente, voltaje, desplazamiento o una susceptibilidad magnética. Un equipo SQUID combina dos fenómenos físicos, la cuantización de flujo en un anillo superconductor, y el efecto Josephson.

Los equipos SQUIDs están usualmente hechos de aleaciones (con 10% de oro o indio) y/o niobio, en muchos casos consisten de una barrera túnel en forma de sandwich entre un electrodo de niobio y el electrodo de una aleación ubicado en la parte superior. Existen dos tipos de dispositivos SQUIDs: la primera, que es de frecuencia de radio (RF) que está hecho de una unión Josephson, cual es montado sobre un anillo superconductor, se aplica una corriente oscilante a un circuito externo, donde su voltaje cambia como un efecto de la interacción entre este y los anillos. El segundo dispositivo; se aplica una corriente directa (DC) SQUID, esto es más sensible que RF SQUID, consiste de dos uniones Josephson puestas en paralelo así que los electrones por el efecto túnel atraviesan la unión, demostrando la interferencia cuántica, que dependen de la fuerza del campo magnético dentro de un lazo. Aunque RF SQUID son más comunes en el mercado, los DC SQUIDs son los más sensibles, estos son muy sensibles al medir campos magnéticos, y se pueden medir hasta  $5 \times 10^{-18} T$ .

Las medidas magnéticas con un dispositivo SQUID deben realizarse con una bobina magnética superconductor, de esta manera se evita campos remanentes y no-homogéneos. Cuando un campo magnético remanente permanece, se usa la gráfica de histéresis de una fase paramagnética para poder calcular este campo remanente, luego se hace una corrección al campo magnético aplicado. La susceptibilidad magnética, se define como:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \dots \quad (41)$$



**Figura 19.** Curva de histéresis magnético. Adaptado de [31].

Donde  $M$  es la magnetización de la muestra y  $H$  es el campo magnético aplicado. La ecuación 41, es válida solamente en la fase paramagnética, algunas veces se usa para la fase ordenada magnética, donde el campo magnético es muy bajo y se observa una variación lineal. Los momentos magnéticos atómicos ordenados en un material, pueden ser inferidos observando el comportamiento de la susceptibilidad magnética de la muestra. En la fase paramagnética, para describir la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se usa la ley de Curie-Weiss, se usa la ecuación (3), donde  $\theta_{CW}$  es la temperatura de Curie-Weiss la cual está relacionado con la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos atómicos,  $T$  es la temperatura absoluta,  $C$  constante de Curie de un material específico.

La ley de Curie solo es válida en el rango de campos bajos y no es aplicable en el rango de campos altos. Cuando se satura la magnetización, los momentos magnéticos se alinean con el campo magnético aplicado. Cuando los espines están alineados, la magnetización total permanece constante a medida que aumenta el campo magnético externo. En forma general, la constante de Curie es dado por:

$$C = \chi T = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad \dots \quad (42)$$

Donde:  $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$

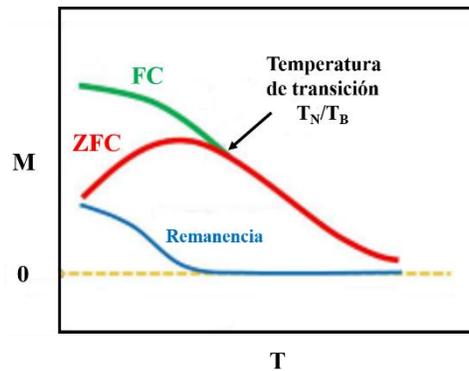
$k_B$ : Constante de Boltzman,  $N_A$ : número de Avogadro,  $\mu_B$ : magnetón de Bohr,  $\mu_{eff}$ : momento paramagnético efectivo,  $J$ : número cuántico momento angular ( $J = L + S$ ),  $g_J$ : factor-g de Landé, y se escribe como:  $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ , para un ión paramagnético con número cuántico espín  $S$  y momento angular templado,  $\langle L \rangle = 0$ ,  $J = S$ ,  $g_J = 2$ , el momento paramagnético efectivo es dado por  $2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ .

Para obtener los parámetros magnéticos de la muestra, tales como: temperatura de Curie, temperatura de Néel, medidas de magnetización a campos bajos, etc, es necesario adquirir la gráfica de magnetización vs temperatura en el rango de campos magnéticos bajos, después de que

las muestras hayan sido enfriados sin campo magnético aplicado (procedimiento ZFC) y/o campo enfriado (procedimiento FC).

**II.2.5.1. Enfriamiento de campo cero (ZFC).**- La muestra es enfriada cuando  $H = 0$  a temperaturas muy bajas, luego se aplica un campo magnético y las medidas de magnetización son realizados en un rango de temperatura variable (desde 4 K hasta 380 K).

**II.2.5.2. Enfriamiento de campo (FC).**- La muestra es enfriada hasta la temperatura deseada cuando esta esté sometido a campo magnético externo. La medida se realiza cuando el campo magnético aplicado es constante, mientras se calienta la muestra en el mismo rango de temperatura. En algunas situaciones es interesante realizar las medidas cuando la muestra se enfría. Se tiene dos tipos de medidas: FCC (la medida se realiza mientras se enfría la muestra) o FCH (la medida se realiza mientras se calienta la muestra). [30]



**Figura 20.** Curvas típicas: rojo: enfriamiento con un campo magnético cero (ZFC), verde: enfriamiento con un campo magnético no nulo (FC), azul: remanencia. Adaptado de [31].

## CAPÍTULO III

### III.1. Técnicas Experimentales

#### III.1.1. Síntesis de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd)

Las muestras policristalinas de  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Nd ó Pr) fueron preparados usando el método tradicional de fabricación de cerámicos [13]. En el caso de Ln=La, las cantidades estequiométricas de NiO,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (pre-secado) fueron mezclados y granulados en un mortero de agata y luego calentados en aire a 800 °C por 24 h, y a 1150 °C por 6 días. Para la síntesis de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  y  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , el  $\text{La}_2\text{O}_3$  fue reemplazado por  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{PrO}_{11}$ , respectivamente, y la secuencia de quemado a altas temperaturas fue 1150 °C por 5 días, 1250 °C por 8 días y 1300 °C por 5 días. Los reactantes finales se obtuvieron cuando los patrones de difracción de polvos de rayos (XRPD) del producto no cambiaban entre calentamientos sucesivos. [13]

#### III.1.2. Caracterización de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd)

Los patrones de XRPD fueron obtenidos mediante un difractor PANalytical Empyrean que opera con radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.54051 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente. El rango angular cubierto fue  $5 \leq 2\theta / \circ \leq 125$  con un número de paso ( $\Delta 2\theta$ ) de 0.00657°. Los patrones de difracción de polvos de neutrones (NPD) fueron obtenidos a diferentes temperaturas usando un difractor de tiempo de vuelo GEM en ISIS, Reino Unido [32]. Datos de los bancos de detectores localizados a  $2\theta = 34.96^\circ$  (banco 3),  $2\theta = 63.62^\circ$  (banco 4),  $2\theta = 91.30^\circ$  (banco 5) y  $154.40^\circ$  (banco 6) fueron analizados usando el método de Rietveld [33] implementado en el programa GSAS [34]. El nivel del ruido de fondo y la forma de los picos fueron modelados por la función de Chebyshev corrido de término 12 y una función pseudo-Voigt, respectivamente.

Fue usado un magnetómetro de diseño cuántico MPMS XL SQUID para caracterizar las propiedades magnéticas de los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ . La susceptibilidad magnética fue medida en un campo magnético de 100 Oe variando la temperatura de las muestras en el rango  $2 \leq T/\text{K} \leq 300$ . Las medidas fueron realizadas enfriando en ausencia del campo magnético (ZFC). Para cada muestra, la magnetización dependiente del campo magnético se midió en el rango de campo  $-50 \leq H/\text{Oe} \leq 50$  a temperaturas seleccionadas después de someter a la muestra a medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  también fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión. Para esto las muestras fueron molidas con un mortero Agata, luego fueron dispersados en un solvente (etanol) y unas cuantas gotas de esta solución fueron colocados sobre la grilla de cobre recubierto con película de carbón. Los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) fueron adquiridas con un microscopio electrónico de transmisión Philips CM20. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM) y mapeos de energía dispersiva de rayos X fueron adquiridos con un

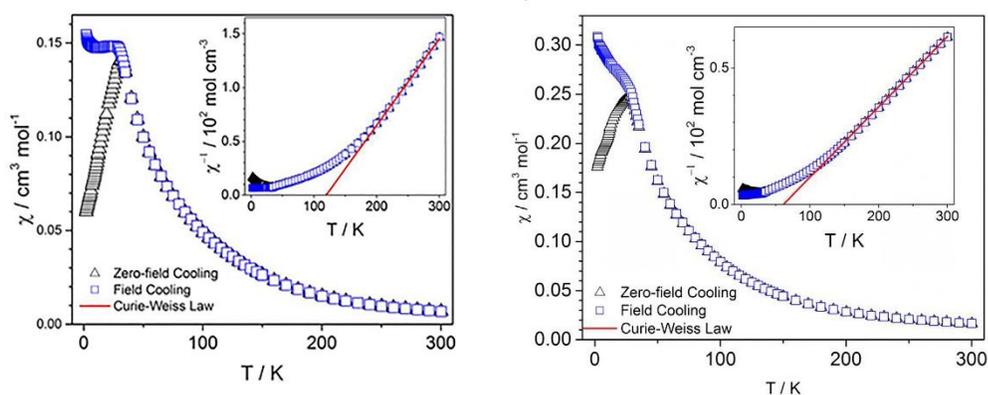
microscopio electrónico de transmisión FEI Titan 80-300, equipado con un detector super X, operando a 300 kV.

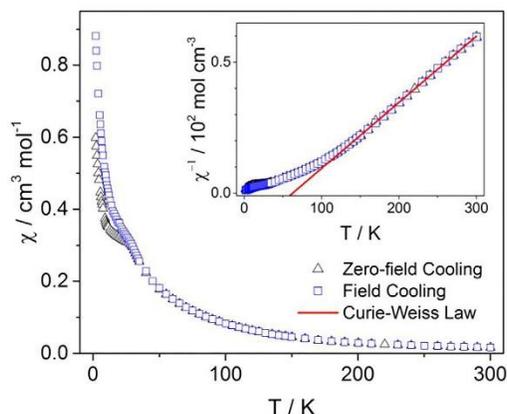
## CAPÍTULO IV

### IV.1. Resultados y Cálculos

#### IV.1.1. Difracción de Neutrones y Magnetometría de las muestras $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ (Ln=La, Pr, Nd)

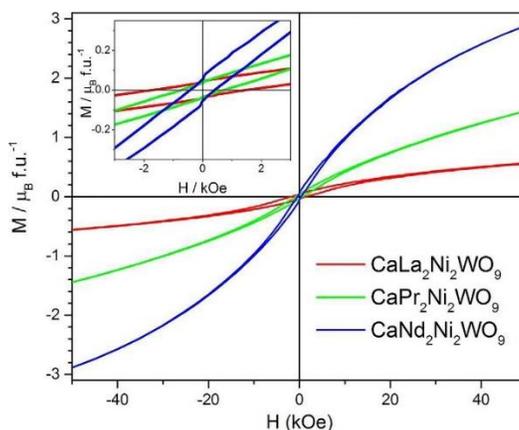
Un análisis preliminar de XRPD nos revela que las tres perovskitas triples cristalizan en una estructura monoclinica, y contienen una pequeña cantidad segregado de NiO que no intervienen en la reacción (al menos a 0.2 (4wt%)); en cada una de las muestras la principal fase está concordante con el grupo espacial  $P2_1n$ , y el parámetro de red de cada uno de ellos es:  $a \sim b \sim \sqrt{2}a_p$ ,  $c \sim 2a_p$ ,  $\beta \sim 90^\circ$ , donde  $a_p$ : parámetro de red de la perovskita cúbica primitiva. Un análisis de Rietveld muestra un ordenamiento parcial de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{W}^{6+}$  en las dos posiciones de los octaedros en cada una de las muestras Ln(La, Pr, Nd). En contraste, no hubo evidencias para confirmar la presencia de ordenamiento entre los cationes Ca y lantánidos que ocupan las posiciones del catión A. La difracción de neutrones permite calcular con precisión las coordenadas atómicas en las perovskitas y dar en detalle el refinamiento completo de la estructura cristalina. La Figura 21 muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética molar dc con respecto a la temperatura de cada uno de los compuestos. En el caso de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  la susceptibilidad magnética (FC) es esencialmente constante debajo de 32 K, temperatura en la cual la susceptibilidad magnética (ZFC) alcanza su máximo; las dos curvas se superponen por encima de 32 K. La susceptibilidad magnética (ZFC) del  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  logra un máximo a 29 K pero la susceptibilidad magnética (FC) tiene una gradiente de temperatura negativa en todo el rango de medida, en cambio no se ha observado un máximo ni en la susceptibilidad magnética a (ZFC) ni en (FC) para el caso de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , aunque ellos toman diferentes valores debajo de 30 K. También se muestran las gráficas de la inversa de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura. En el interior de la Figura 21.





**Figura 21.** Susceptibilidad magnética molar vs temperatura e inversa de la susceptibilidad magnética vs temperatura (figura interna): superior izquierda:  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , superior derecha:  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  e inferior  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ .

Los datos adquiridos en el rango de temperatura  $200 \leq T/\text{K} \leq 300$  se ajustaron usando la ley de Curie-Weiss; los valores resultantes de la constante de Curie molar,  $C_m$ , y la temperatura de Weiss,  $\theta$ , son mostrados en la Tabla 3. Los valores del momento magnético efectivo,  $\mu_{eff}$ , para los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en cada muestra, también está tabulada, el cual fue calculado asumiendo que la contribución de los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  a la constante de Curie pueden ser calculados usando la fórmula de Landé ( $\text{Pr}^{3+}$ :  $\mu_{eff} = 3.58 \mu_B$ ;  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\mu_{eff} = 3.62 \mu_B$ ). Se asumió que la concentración de la impureza ( $\text{NiO}$ ) fue muy pequeña para tener un efecto sobre el comportamiento magnético bulk de las muestras. A 5 K, la curva de histéresis está presente en la magnetización ( $M(H)$ ) para las tres composiciones, (ver Figura 22) y la magnetización por unidad de fórmula aumenta desde  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  hasta  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ . La magnetización remanente,  $M_R$ , el campo coercitivo,  $H_C$ , y la temperatura de transición,  $T_g$ , de  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  también están incluidas en la Tabla 3.

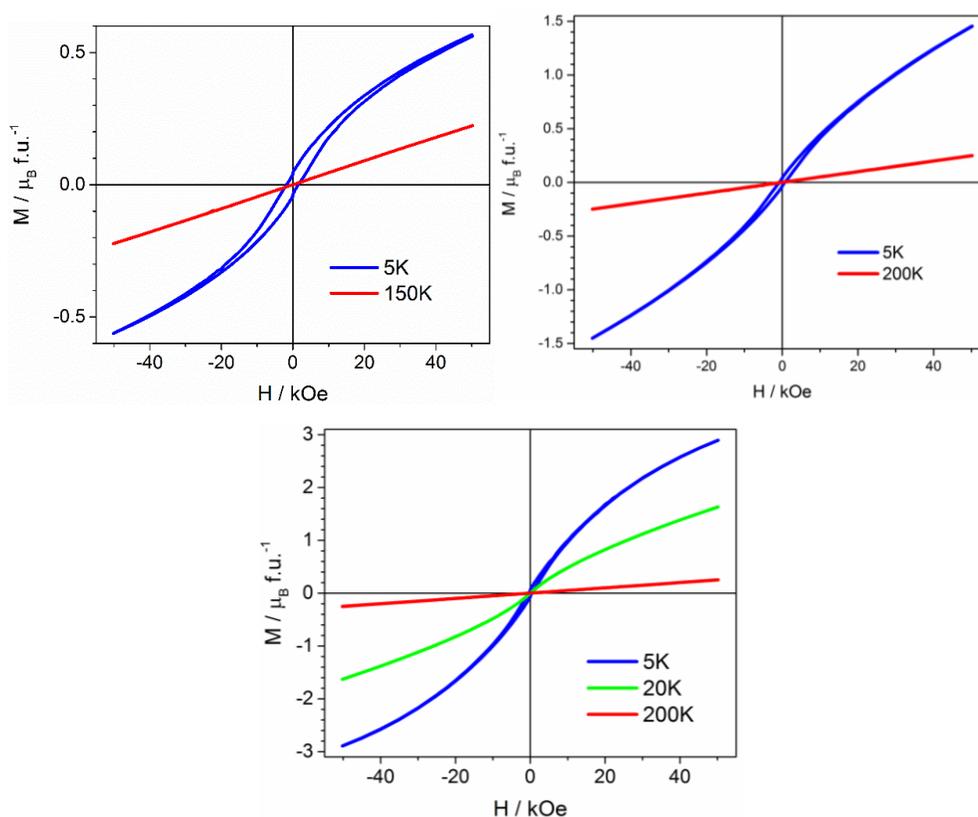


**Figura 22.** Magnetización por unidad de fórmula vs campo magnético de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (rojo),  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (verde) y  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (azul) a 5 K. La figura interna muestra la magnetización vs campo magnético en el intervalo  $-3 < H/\text{kOe} < 3$ .

**Tabla 3.** Parámetros magnéticos de  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd).

Composición	$C_m$	$\mu_{eff}(\text{Ni})/\mu_B$	$\theta/\text{K}$	$MR/\mu_B$	HC/kOe	Tg/K
$\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	0.805(9)	2.23(2)	+119(3)	0.04	1.5	32
$\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	0.250(2)	1.66(1)	+61(2)	0.036	0.75	29
$\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	0.257(2)	1.71(1)	+63(2)	0.05	0.4	30

La magnetización en función del campo magnético para cada uno de los compuestos a temperaturas seleccionadas es mostrada más en detalle, en la Figura 23.

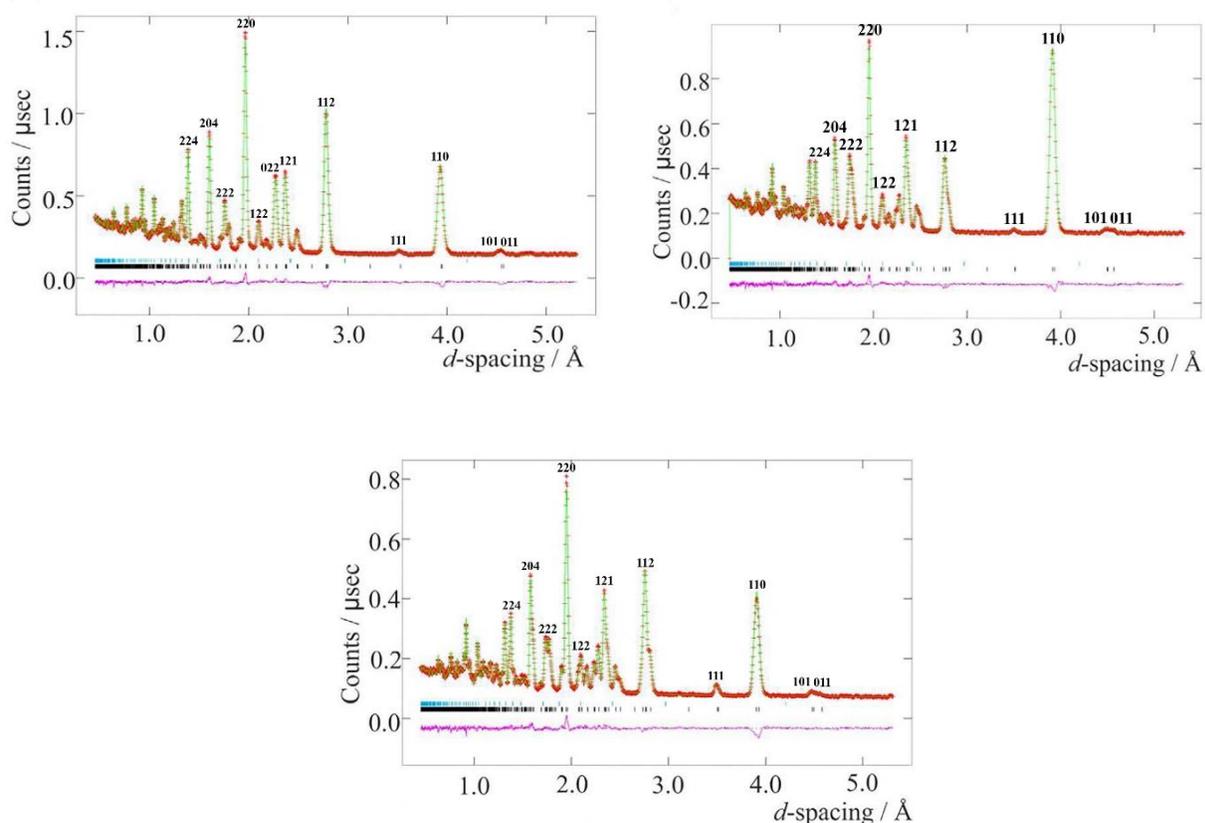


**Figure 23.** La magnetización en función del campo magnético por unidad fórmula, figura superior izquierda:  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , superior derecha:  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , e inferior:  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a diferentes temperaturas seleccionadas: 5 K, 20 K, 150 K y 200 K.

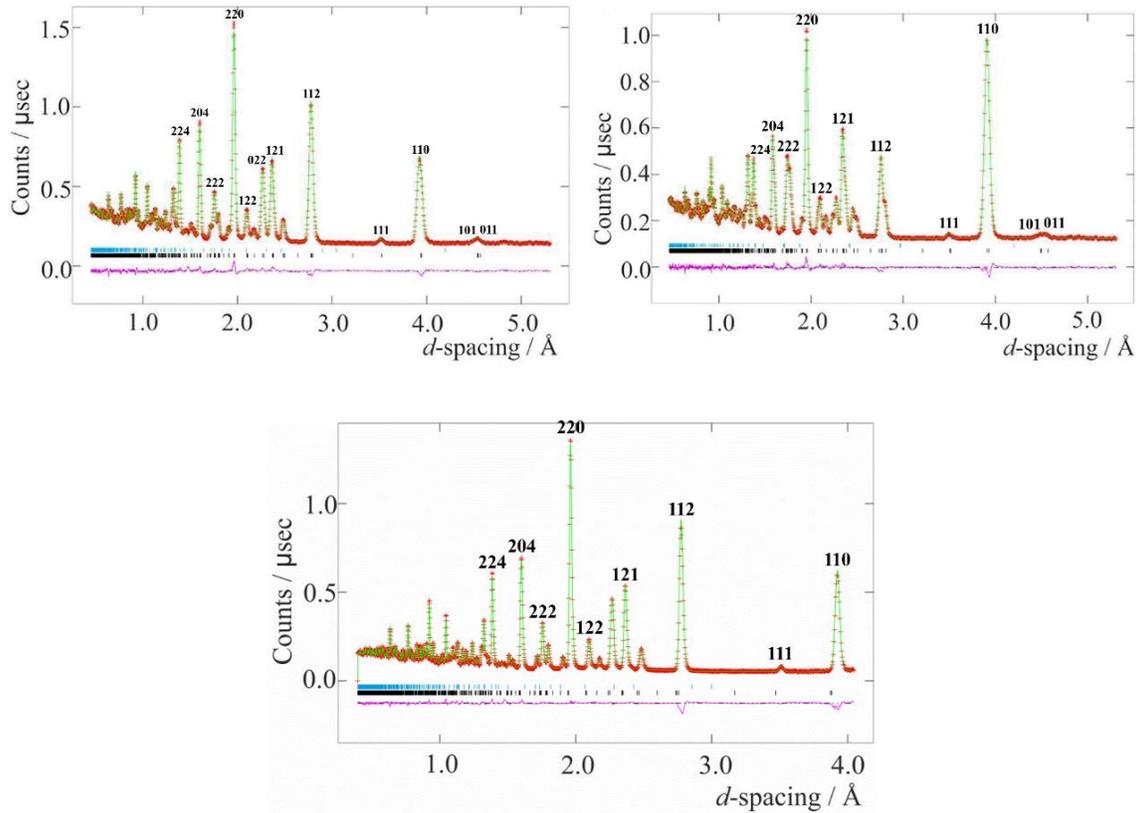
Para cada una de las muestras, la magnetización ( $M(H)$ ) se comporta de una manera lineal por encima de 150 K.

Un análisis Rietveld de los datos de difracción de neutrones obtenidos a temperatura ambiente usando el software GEM fue confirmada la estructura cristalina de tipo monoclinico y con grupo espacial  $P2_1/n$  que poseen cada una de las muestras. Estos resultados confirman los resultados obtenidos por XRPD y nos brinda una buena descripción de las tres perovskitas triples; no más de

~0.40(1) wt% de NiO segregado se determinó. Los patrones de difracción de neutrones obtenidos usando el banco 3 a la temperatura ambiente y 5 K se muestran en las Figuras 24 y 25, respectivamente. Los principales picos observados en el espectro de los patrones de difracción de polvos de neutrones son (224, 204, 222, 220, 122, 121, 112, 111, 110, 101, 011), todos estos picos fueron indexados en una estructura monoclinica, con grupo espacial  $P2_1/n$  y con parámetro de red aproximadamente  $a \sim b \sim a_p$ ,  $c \sim \sqrt{2} a_p$ , donde  $a_p$ : parámetro de red de la perovskita simple. Para mayor información de los datos, ver las tablas 4, 5 y 6. La indexación de los picos a altas distancias interplanares fueron muy directas, en cambio los picos a bajas distancias interplanares fueron muy difíciles de indexar, como consecuencia de que los picos están muy juntas y esto dificulta la identificación exacta de los picos.

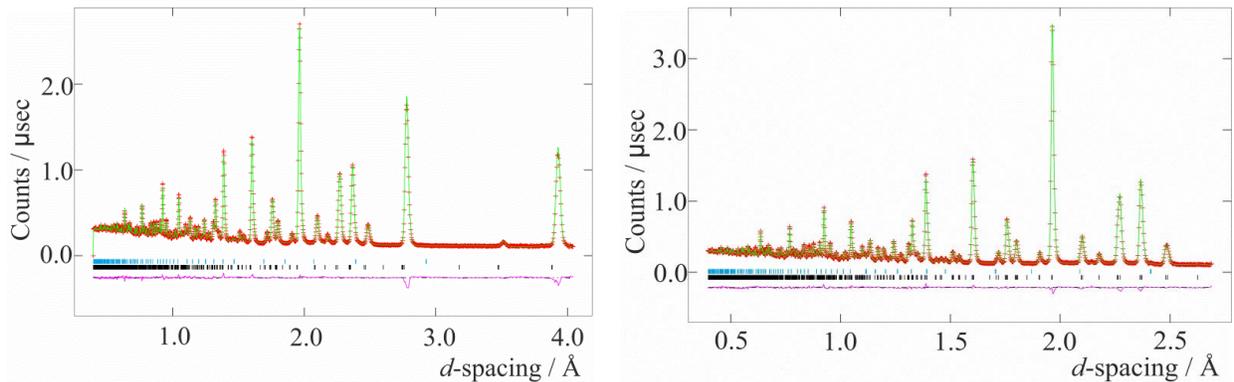


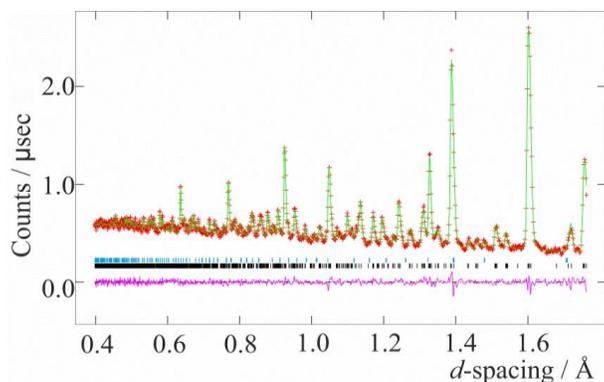
**Figura 24.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculada (línea verde), en la parte superior izquierda:  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , superior derecha:  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  e inferior  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Se indican las posiciones de las reflexiones para el NiO (cyan) y la fase principal (negro).



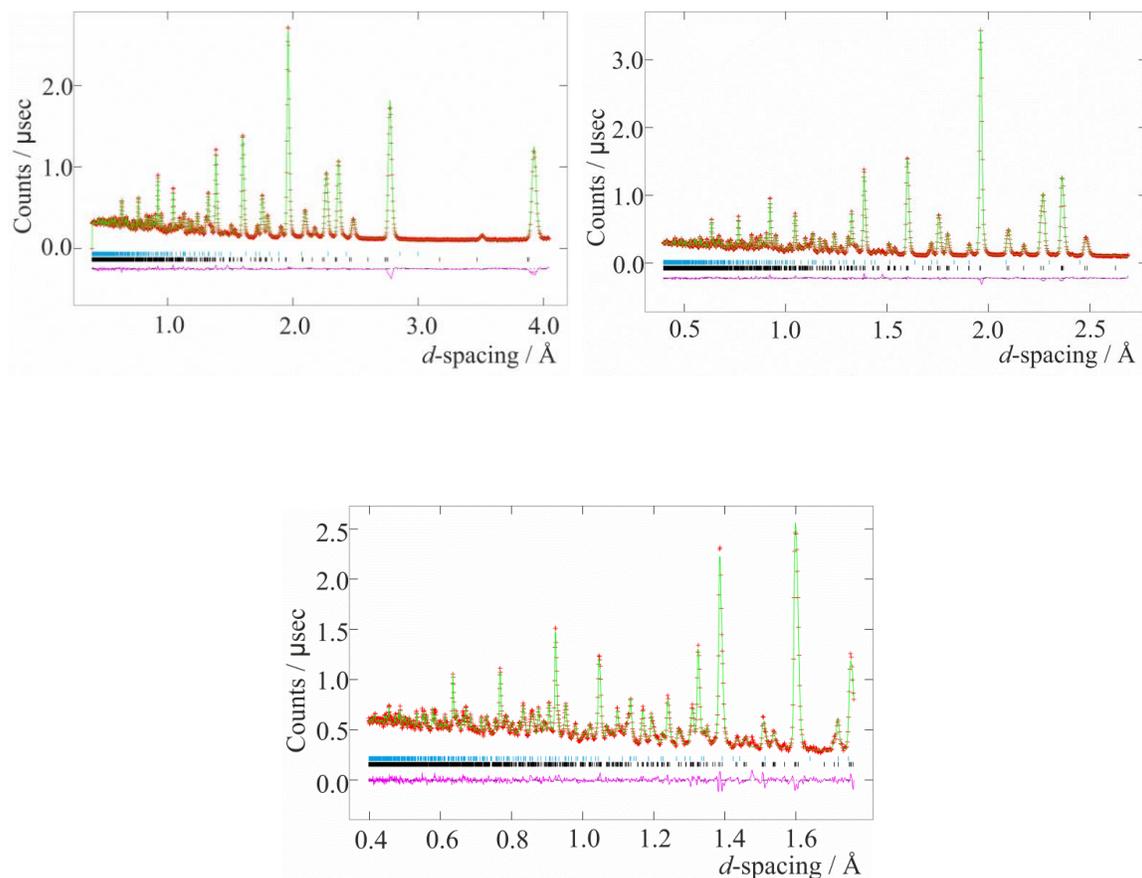
**Figura 25.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculada (línea verde) para  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (superior izquierda),  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (superior derecha) y  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (inferior) a 5 K. La diferencia entre las curvas (morado) se muestra debajo. Posiciones de reflexiones se marcan para NiO (cyan) y la fase principal (negro).

Los datos coleccionados sobre los bancos 4-6 son mostrados en las Figuras del 26 al 31.

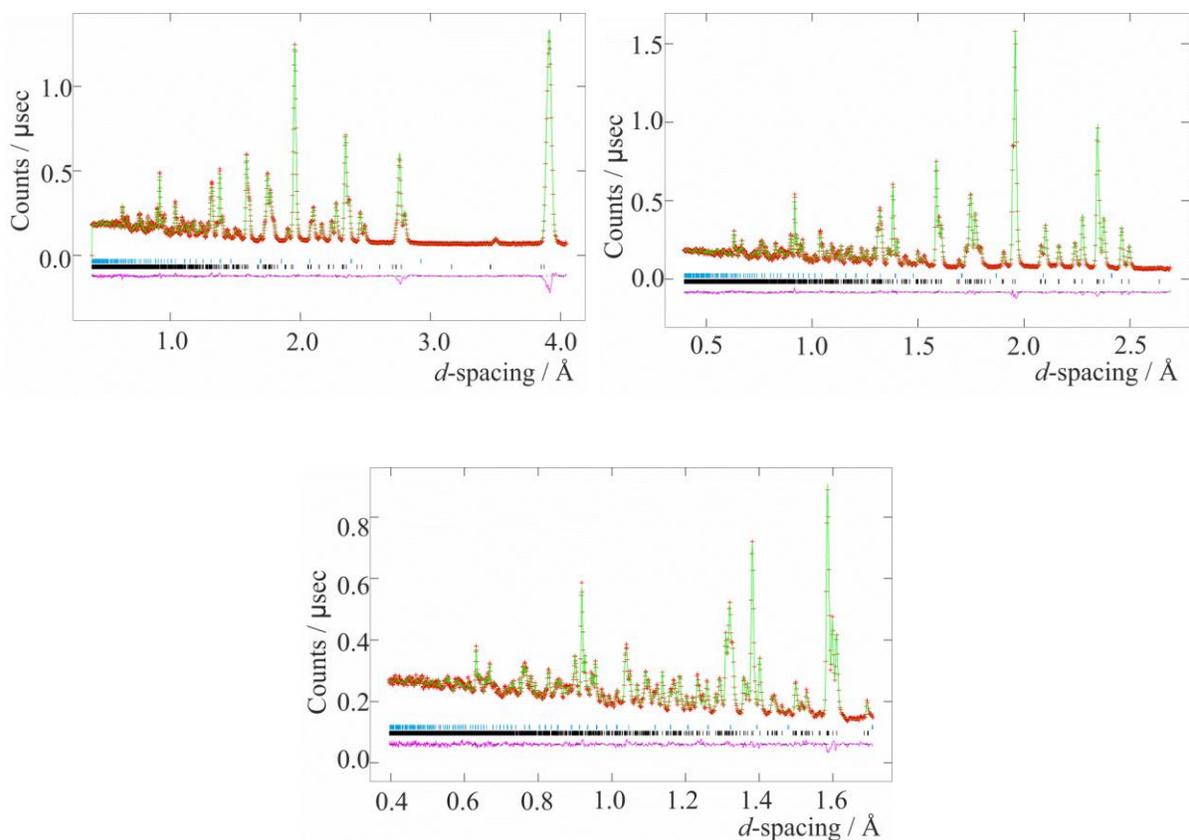




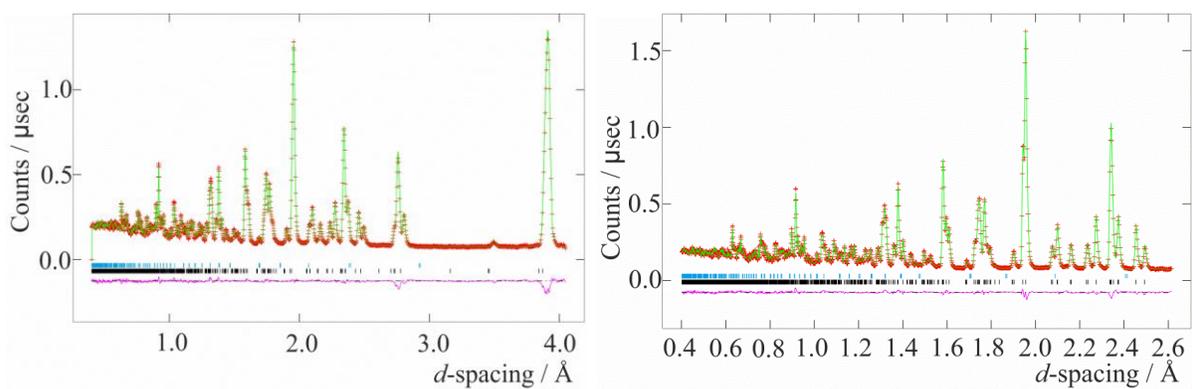
**Figura 26.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones se marcan para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.

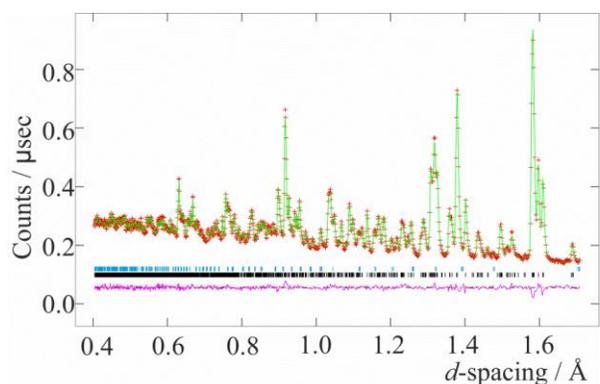


**Figura 27.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 5 K. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones están marcadas para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.

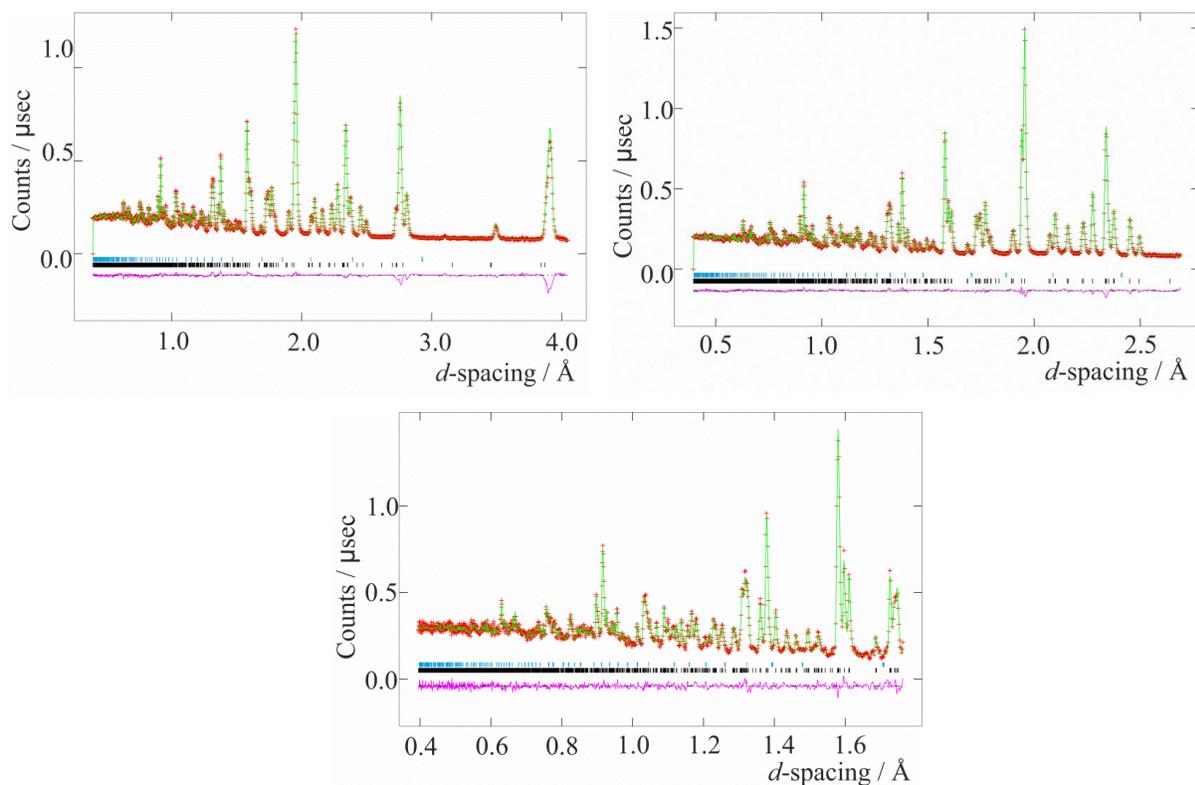


**Figura 28.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones se marcan para NiO (cian) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.

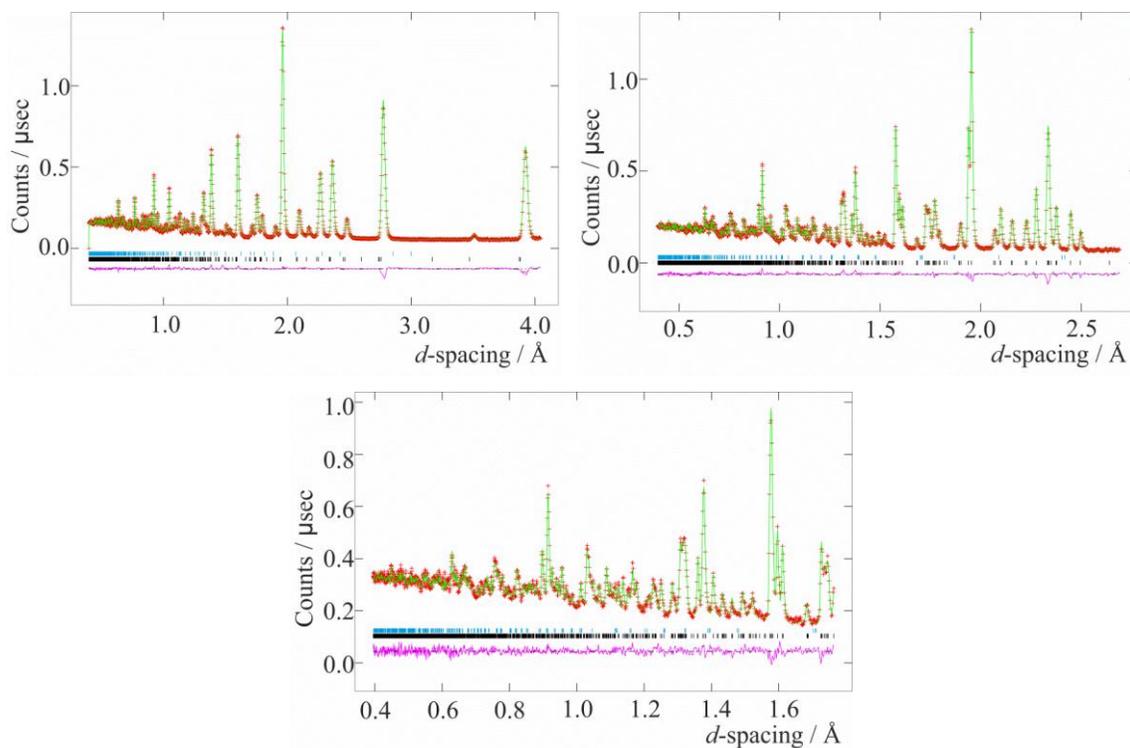




**Figura 29.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 5 K. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones se marcan para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.



**Figura 30.** Espectros de NPD experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones se marcan para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.



**Figura 31.** Espectros de NPD experimentales (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 5 K. El espectro inferior es la curva de diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones se marcan para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los patrones mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha e inferior fueron coleccionados a  $2\theta = 63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente. Los parámetros estructurales y distancias de enlaces seleccionados y ángulos de enlace derivados de estos datos están listados en las Tablas desde 4 hasta 8.

**Tabla 4.** Refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente y 5 K. Los datos han sido tomados de [13]. (Grupo espacial  $P2_1/n$ ).

		Temperatura 5 K ambiente	
a/Å		5.5320(4)	5.5231(9)
b/Å		5.5697(4)	5.5671(9)
c/Å		7.8379(6)	7.8269(12)
$\beta/^\circ$		90.01(1)	89.98(1)
$R_{wp}/\%$		2.67	3.20
$R_p/\%$		2.57	2.73
$\chi^2$		3.218	4.634
Ca/La	x	0.4887(3)	0.4870(3)
4e	y	0.4635(2)	0.4619(2)
	z	0.2506(7)	0.2511(8)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0188(2)	0.0146(2)
	Ocupancia	0.3333	0.3333
	Ca		
	Ocupancia	0.6667	0.6667
	La		
Ni/W1	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0037(3)	0.0025(3)
2c (0 1/2 0)	Ocupancia	0.965(5)	0.965
	Ni		
	Ocupancia	0.035(5)	0.035
	W		
Ni/W2	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0042(4)	0.0015(4)
2d (1/2 0 0)	Ocupancia	0.368(5)	0.368
	Ni		
	Ocupancia	0.632(5)	0.632
	W		
O1	x	0.7835(6)	0.7819(6)
4e(x y z)	y	0.7913(7)	0.7934(8)
	z	-0.0438(4)	-0.0352(4)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0103(8)	0.0078(7)
O2	x	0.7033(6)	0.7004(6)
4e(x y z)	y	0.2868(7)	0.2869(8)
	z	-0.0326(4)	-0.0426(4)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0082(8)	0.0059(7)
O3	x	0.5777(3)	0.5780(3)
4e (x y z)	y	0.0157(2)	0.0159(2)
	z	0.2435(7)	0.2448(9)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0095(4)	0.0061(4)

**Tabla 5.** Refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente y 5 K. Los datos han sido tomados de [13]. (Grupo espacial  $P2_1/n$ ).

		Temperatura ambiente	5 K	
a/Å		5.4681(3)	5.4537(3)	
b/Å		5.5989(4)	5.6011(3)	
c/Å		7.7800(6)	7.7651(4)	
$\beta/^\circ$		90.142(2)	90.174(2)	
$R_{wp}/\%$		2.46	2.49	
$R_p/\%$		2.11	2.12	
$\chi^2$		2.251	2.505	
Ca/Pr	x	0.4892(3)	0.4888(3)	
4e (x,y,z)	y	0.4510(2)	0.4484(1)	
	z	0.2521(5)	0.2518(4)	
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0203(2)	0.0155(2)	
Ocupancia		0.3333	0.3333	
Ca				
Ocupancia		0.6667	0.6667	
Pr				
Ni/W1	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0029(2)	0.0013(2)	
2c (0 1/2 0)	Ocupancia	1	1	
	Ni			
Ocupancia		0	0	
W				
Ni/W2	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0036(3)	0.0014(2)	
2d (1/2 0 0)	Ocupancia	0.3333	0.3333	
	Ni			
Ocupancia		0.6667	0.6667	
W				
O1	x	0.7903(3)	0.7904(2)	
	4e(x y z)	y	0.8027(3)	0.8039(3)
		z	-0.0408(2)	-0.0419(2)
		$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0077(4)	0.0046(3)
O2	x	0.6945(3)	0.6936(2)	
	4e(x y z)	y	0.2896(3)	0.2884(2)
		z	-0.0463(2)	-0.0467(2)
		$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0073(4)	0.0044(3)
O3	x	0.5842(1)	0.5854(1)	
	4e (x y z)	y	0.0235(1)	0.0238(1)
		z	0.2446(2)	0.2441(2)
		$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0074(2)	0.0043(2)

**Tabla 6.** Refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a temperatura ambiente y 5 K. Los datos han sido tomados de [13]. (Grupo espacial  $P2_1/n$ ).

		Temperatura ambiente	5 K
a/Å		5.4441(6)	5.4304(8)
b/Å		5.6097(6)	5.6131(8)
c/Å		7.7597(9)	7.7461(11)
$\beta/^\circ$		90.184(2)	90.229(2)
$R_{wp}/\%$		2.66	2.92
$R_p/\%$		2.91	2.87
$\chi^2$		2.253	2.630
Ca/Nd	x	0.4880(2)	0.4882(2)
4e	y	0.4466(1)	0.4446(1)
	z	0.2530(4)	0.2530(4)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0162(2)	0.0113(2)
	Ocupancia	0.3333	0.3333
	Ca		
	Ocupancia	0.6667	0.6667
	Nd		
Ni/W1	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0031(1)	0.0007(3)
2c (0 1/2 0)	Ocupancia	0.971(6)	0.971
	Ni		
	Ocupancia	0.029(6)	0.029
	W		
Ni/W2	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0043(5)	0.0012(4)
2d (1/2 0 0)	Ocupancia	0.362(6)	0.362
	Ni		
	Ocupancia	0.638(6)	0.638
	W		
O1	x	0.7922(3)	0.7922(3)
4e(x y z)	y	0.8046(3)	0.8056(3)
	z	-0.0424(2)	-0.0432(2)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0071(4)	0.0035(3)
	O2	x	0.6924(3)
4e(x y z)	y	0.2903(3)	0.2903(3)
	z	-0.0481(3)	-0.0484(2)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0074(4)	0.0028(3)
	O3	x	0.5874(2)
4e (x y z)	y	0.0253(2)	0.0256(2)
	z	0.2445(3)	0.2437(3)
	$U_{\text{ISO}}/\text{Å}^2$	0.0070(2)	0.0027(2)

**Tabla 7.** Longitudes de enlace seleccionados en (Å) y ángulos (°) en  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd) a temperatura ambiente. Los datos han sido tomados de [13].

	$\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	$\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	$\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$
Ca/Ln-O1	2.791(6)	2.679(4)	2.663(3)
Ca/Ln-O1	2.628(5)	2.653(3)	2.639(3)
Ca/Ln-O1	2.398(5)	2.385(3)	2.370(3)
Ca/Ln-O2	2.703(6)	2.735(4)	2.735(3)
Ca/Ln-O2	2.445(5)	2.382(3)	2.379(3)
Ca/Ln-O2	2.707(5)	2.624(3)	2.599(3)
Ca/Ln-O3	2.543(1)	2.450(1)	2.425(1)
Ca/Ln-O3	2.417(3)	2.368(2)	2.353(2)
2c-O1	2.046(4) × 2	2.070(2) × 2	2.075(2) × 2
2c-O2	2.042(3) × 2	2.075(1) × 2	2.079(2) × 2
2c-O3	2.057(5) × 2	2.045(2) × 2	2.046(2) × 2
2d-O1	1.982(3) × 2	1.960(1) × 2	1.960(2) × 2
2d-O2	1.970(4) × 2	1.973(2) × 2	1.973(2) × 2
2d-O3	1.959(5) × 2	1.961(2) × 2	1.959(2) × 2
O1-2c-O2	88.3(2) × 2	89.6(1) × 2	89.9(1) × 2
O1-2c-O3	89.6(1) × 2	88.3(1) × 2	88.2(1) × 2
O2-2c-O3	88.8(1) × 2	88.7(1) × 2	88.7(1) × 2
O1-2d-O2	89.9(2) × 2	89.8(1) × 2	89.9(1) × 2
O1-2d-O3	88.8(1) × 2	89.6(1) × 2	89.5(1) × 2
O2-2d-O3	88.0(1) × 2	89.8(1) × 2	89.8(1) × 2
2c-O1-2d	154.1(2)	152.2(1)	151.2(1)
2c-O2-2d	156.1(2)	150.4(1)	149.4(1)
2c-O3-2d	154.8(1)	152.33(4)	151.3(1)

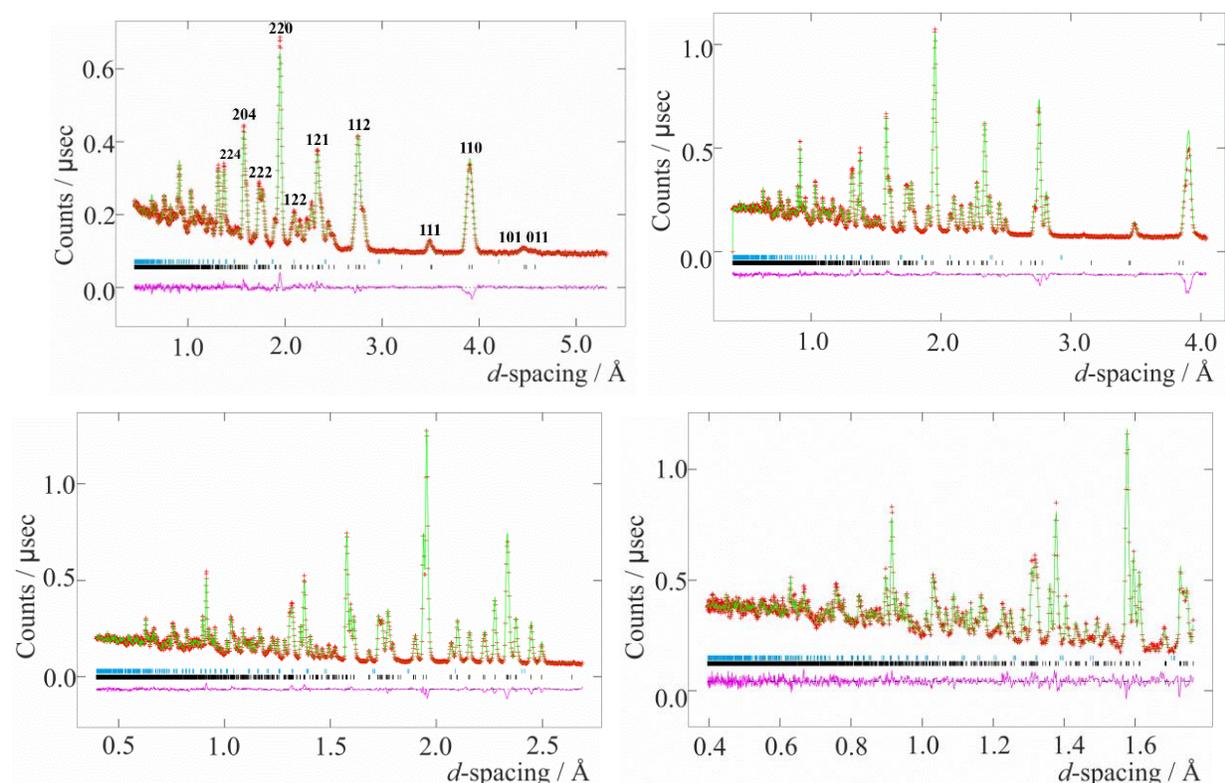
**Tabla 8.** Longitudes de enlace seleccionados en (Å) y ángulos (°) en  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd) a 5 K. Los datos han sido tomados de [13].

	$\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	$\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	$\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$
Ca/Ln-O1	2.730(6)	2.677(3)	2.657(3)
Ca/Ln-O1	2.661(6)	2.638(3)	2.629(3)
Ca/Ln-O1	2.436(6)	2.382(3)	2.367(3)
Ca/Ln-O2	2.761(7)	2.727(3)	2.726(3)
Ca/Ln-O2	2.386(6)	2.385(3)	2.379(3)
Ca/Ln-O2	2.651(6)	2.610(3)	2.595(3)
Ca/Ln-O3	2.534(2)	2.436(1)	2.415(1)
Ca/Ln-O3	2.422(3)	2.361(2)	2.347(2)
2c-O1	2.048(4) × 2	2.076(1) × 2	2.080(2) × 2
2c-O2	2.064(3) × 2	2.080(1) × 2	2.084(1) × 2
2c-O3	2.045(7) × 2	2.047(2) × 2	2.049(2) × 2
2d-O1	1.955(4) × 2	1.956(1) × 2	1.956(2) × 2
2d-O2	1.971(4) × 2	1.964(1) × 2	1.968(2) × 2
2d-O3	1.966(7) × 2	1.955(2) × 2	1.951(2) × 2
O1-2c-O2	88.0(2) × 2	89.9(1) × 2	90.0(1) × 2
O1-2c-O3	89.5(1) × 2	88.4(1) × 2	88.3(1) × 2
O2-2c-O3	89.2(1) × 2	88.8(1) × 2	88.7(1) × 2
O1-2d-O2	89.7(2) × 2	89.7(1) × 2	89.9(1) × 2
O1-2d-O3	89.4(1) × 2	89.5(1) × 2	89.4(1) × 2
O2-2d-O3	89.7(1) × 2	89.8(1) × 2	89.8(1) × 2
2c-O1-2d	156.7(2)	151.7(1)	150.8(1)
2c-O2-2d	152.7(2)	150.3(1)	149.1(1)
2c-O3-2d	154.7(1)	151.96(4)	151.2(1)

La razón Ni:W fue comprimido a 2:1, esto se hizo en todos nuestros refinamientos aunque la distribución de los cationes sobre las dos posiciones de los octaedros permitió variar durante el análisis preliminar de los datos obtenidos a temperatura ambiente. Ambos cationes fueron encontrados sobre ambos octaedros en  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  y  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ ; en cambio en el

$\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  los sitios  $2c$  fueron ocupados solamente por  $\text{Ni}^{2+}$ ; una compresión de octaedros fue realizada para el refinamiento final.

Las distribuciones Ni/W deducidas de los datos coleccionados a temperatura ambiente se fijaron durante el análisis de difracción de neutrones registrados a 5 K. En ninguno de los compuestos estudiados ( $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (Ln=La, Pr, Nd)) se observó la dispersión de Bragg magnético para distancias interplanares  $d$  grandes, para el caso del  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , un conjunto de datos adicionales fueron registrados a 20 K; los espectros NPD ajustados y los parámetros estructurales correspondientes se muestran en las Figuras 32 y las Tablas 9 y 10, respectivamente.



**Figura 32.** Espectro experimental (cruz roja) y calculado (línea verde) de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 20 K. El espectro inferior es la curva de la diferencia (morado). Las posiciones de las reflexiones están marcadas para NiO (cyan) y la fase principal (negro). Los espectros mostrados en las figuras superior izquierda, superior derecha, inferior izquierda, e inferior derecha fueron coleccionados a  $2\theta = 34.96^\circ$ ,  $63.62^\circ$ ,  $91.30^\circ$  y  $154.40^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 9.** Parámetros estructurales de  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 20 K. Los datos han sido tomados de [13].

Átomo	Sitio	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$	Ocupancia
Ca/Nd	$4e$	0.4879(2)	0.4444(1)	0.2538(3)	0.0110(2)	Ca: 0.3333 Nd: 0.6667
Ni/W1	$2c$	0	$\frac{1}{2}$	0	0.0006(3)	Ni: 0.971(6) W: 0.029(6)
Ni/W2	$2d$	$\frac{1}{2}$	0	0	0.0009(4)	Ni: 0.362(6) W: 0.638(6)
O1	$4e$	0.7927(3)	0.8055(3)	-0.0430(2)	0.0033(3)	1
O2	$4e$	0.6912(3)	0.2902(3)	-0.0487(2)	0.0029(3)	1
O3	$4e$	0.5878(2)	0.0257(2)	0.2436(3)	0.0028(2)	1

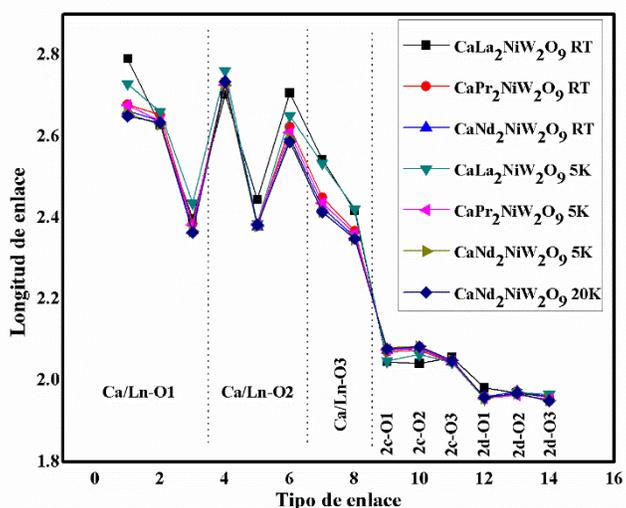
Total  $R_{\text{wp}} = 2.88\%$ , Total  $R_{\text{p}} = 3.04\%$ ,  $\chi^2 = 2.663$

Grupo espacial  $P2_1/n$ :  $a = 5.4310(9)\text{ Å}$ ,  $b = 5.6136(9)\text{ Å}$ ,  $c = 7.7469(12)\text{ Å}$ ,  $\beta = 90.228(2)^\circ$ .

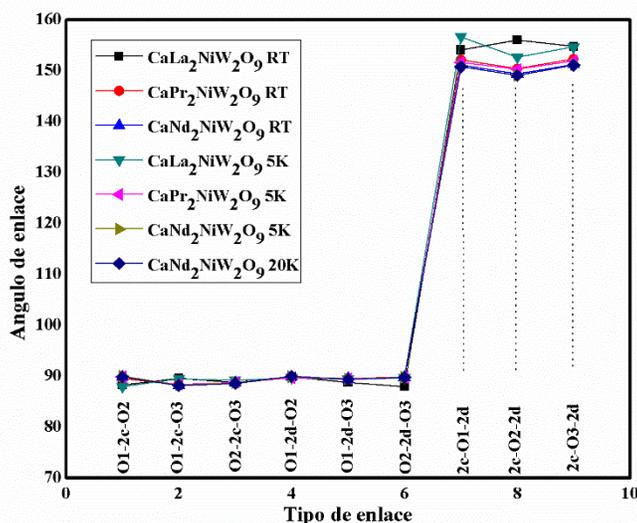
**Tabla 10.** Longitudes de enlaces (Å) seleccionados y ángulos (°) en  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  a 20 K. Los datos han sido tomados de [13].

$\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$	
Ca/Nd–O1	2.650(3)
Ca/Nd–O1	2.634(3)
Ca/Nd–O1	2.364(3)
Ca/Nd–O2	2.735(3)
Ca/Nd–O2	2.383(3)
Ca/Nd–O2	2.587(3)
Ca/Nd–O3	2.414(1)
Ca/Nd–O3	2.349(2)
$2c - O1$	2.078(2)×2
$2c - O2$	2.083(2)×2
$2c - O3$	2.049(2)×2
$2d - O1$	1.958(2)×2
$2d - O2$	1.969(2)×2
$2d - O3$	1.950(2)×2
$O1 - 2c - O2$	89.9(1)×2
$O1 - 2c - O3$	88.2(1)×2
$O2 - 2c - O3$	88.6(1)×2
$O1 - 2d - O2$	90.0(1)×2
$O1 - 2d - O3$	89.4(1)×2
$O2 - 2d - O3$	89.8(1)×2
$2c - O1 - 2d$	150.8(1)
$2c - O2 - 2d$	149.1(1)
$2c - O3 - 2d$	151.1(1)

Los parámetros estructurales de las Tablas 7, 8 y 10, fueron usados para obtener las Figuras 33 y 34, estas figuras muestran longitudes de enlaces vs tipo de enlace y ángulos de enlace vs tipo de enlace, de los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ), respectivamente. En general, el promedio de las longitudes de enlace de los tipos de enlace  $\text{Ca/Ln-O1}$ ,  $\text{Ca/Ln-O2}$  son similares y ligeramente mayor que el valor promedio de la longitud de enlace del tipo  $\text{Ca/Ln-O3}$ , las longitudes de enlace del tipo  $2c\text{-On}$  tiene similares valores, pero ligeramente mayor que las longitudes de enlace del tipo  $2d\text{-On}$ .



**Figura 33.** Longitud de enlace vs tipo de enlace de los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ).



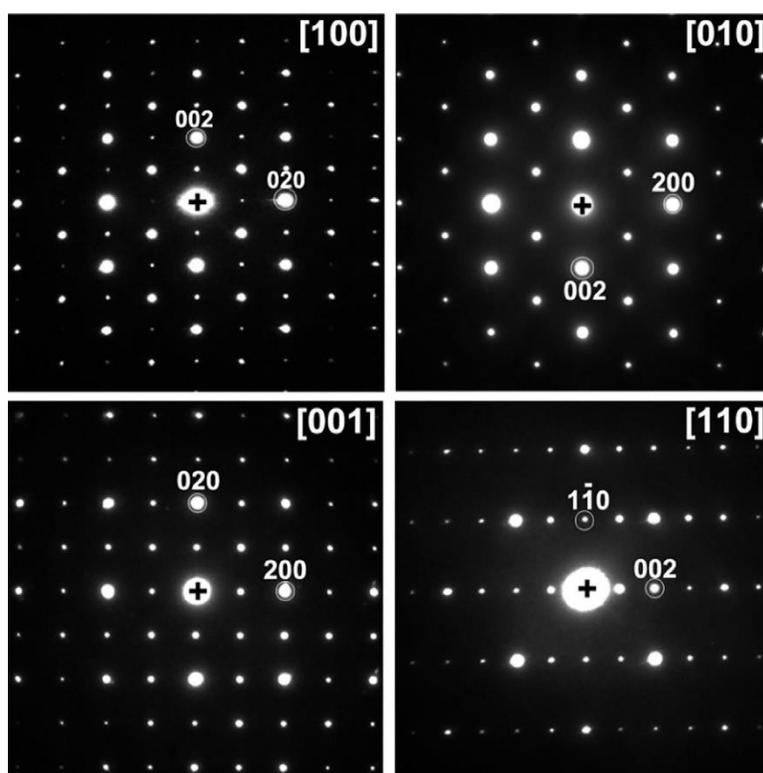
**Figura 34.** Ángulos de enlace vs tipo de enlace de los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ).

## IV.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

### IV.1.2.1. Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED)

Patrones de difracción de área selecta (SAED), que incluye varias series de giro (tilt series), se tomaron para diferentes cristales de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ . Todos los patrones se indexaron usando los parámetros de red obtenidos del análisis de Rietveld de los datos de difracción de rayos X. La Figura 35 muestra patrones representativos de SAED de los principales ejes de zona [100], [010], [001] y [110], respectivamente. Ellos están de acuerdo con las condiciones de reflexión de  $P2_1/n$ : [010] muestra claramente que  $h0l$ :  $h+l=2n$ ,  $h00$ :  $h=2n$  y  $00l=2n$ . La presencia de algunas reflexiones de otros patrones de  $h00$ :  $h=2n+1$  y  $00l$ :  $l=2n+1$ , cual debe ser prohibido en  $P2_1/n$ , indica una difracción doble.

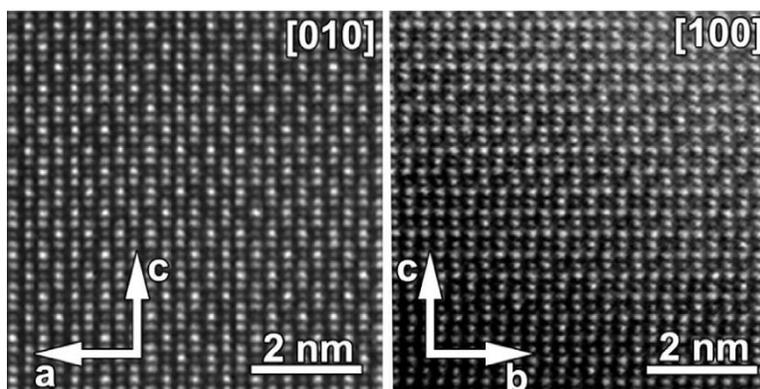
La presencia de las reflexiones  $0k0$ :  $k=2n+1$  también se debe a una difracción doble, que fue verificado rotando el patrón de difracción [100] alrededor del eje  $b^*$  hasta que estas reflexiones desaparezcan. Notamos que los patrones de difracción de electrones simulados a lo largo de [010] y [111] son indistinguibles para esta estructura monoclinica con el grupo espacial  $P2_1/n$  (en la perovskita ideal ellos son simétricamente equivalentes  $\langle 110 \rangle_p$ ). Por lo tanto es muy fácil de confundir durante la indexación de [111] con [010]. Sin embargo, los otros patrones no se encontraron en la muestra, excepto en los ejes de zonas [100] y [010].



**Figura 35.** Patrones de difracción de electrones a lo largo de las principales zonas de eje de los compuestos  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  (La, Pr, Nd).

#### IV.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido de Campo Oscuro Anular de Ángulo Alto (HAADF-STEM)

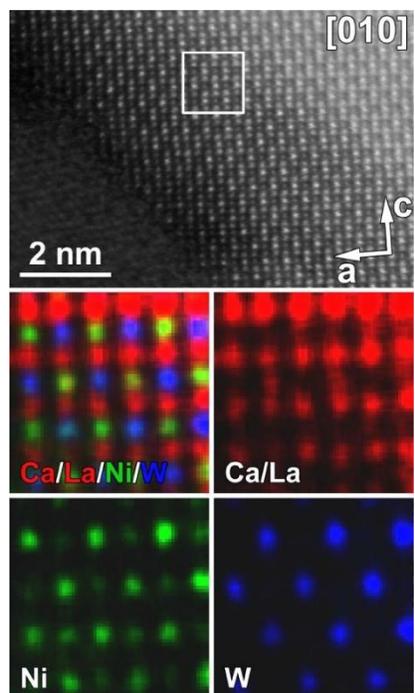
La Figura 36 muestra imágenes de alta resolución HAADF-STEM con aberración corregida, tomadas a lo largo de los ejes de zonas principales. En las imágenes a lo largo de [100] y [010] se observa una clara alternancia en intensidad de las filas atómicas que contienen los cationes B, es decir, la alternancia entre las columnas que contienen W y los que no contienen W (número atómico de  $Z(W)=74$ ) y como consecuencia se observan unas columnas atómicas muy brillantes sobre las imágenes). Todos estos resultados están en concordancia con el ordenamiento tipo tablero de ajedrez de los cationes B encontrados en el modelo  $P2_1/n$ .



**Figura 36.** Imágenes HAADF-STEM de alta resolución de aberración corregida, a lo largo de los ejes de zonas [010] y [100], respectivamente.

#### IV.1.2.3. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La Figura 37 muestra la composición de cada columna visto a lo largo [010] en el mapeo de STEM-EDX de alta resolución. Las columnas atómicas que contienen Ca y La muestran un desorden, sin embargo, el tungsteno (W) ocupa justo una de las dos columnas atómicas de los cationes B a lo largo de esta proyección, mientras, Ni ocupa ambos, pero con una alta concentración en tungsteno (W) en la columna libre; el mapeo del oxígeno no es exacto, debido a la limitación de la técnica EDX, esto es debido a su bajo número atómico Z.



**Figura 37.** Superior: imagen HAADF-STEM a lo largo de [010], intermedio e inferior: mapeo EDX a escala atómica de Ca/La/Ni/W, Ca/La, Ni, W, respectivamente.

## CAPÍTULO V

### V.1. Discusión de los Resultados

De los resultados observamos que, los parámetros de red de la celda unitaria del  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  disminuyen, tanto a la temperatura ambiente como a 5 K, a medida que el número atómico en la posición Ln (La, Pr, Nd) disminuye. En cada composición la distorsión fuera de la simetría cúbica de una perovskita ideal reduce el número de coordinación del sitio Ca/Ln desde doce hasta ocho, ver las tablas 5 y 6. Hay una significativa disminución en la longitud de enlace medio Ca/Ln-O entre  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  y  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  pero en cambio es menos marcado cuando  $\text{Pr}^{3+}$  se reemplaza por  $\text{Nd}^{3+}$ . Las longitudes de enlace Ni/W-O alrededor del sitio  $2c$  del Ni-enriquecido son siempre más grandes que aquellos estos alrededor del sitio  $2d$  del tungsteno (W)-enriquecido. Para Ln=Pr ó Nd el octaedro rodea el sitio dominado por el catión hexavalente  $\text{W}^{6+}$ , y contiene dos distancias bastante similares, distancias relativamente cortas  $2d$ -O y una de larga distancia, como es en el caso de  $\text{SrLa}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_9$ ; dos longitudes de enlaces relativamente largos y una distancia más corta se encuentra alrededor de la posición  $2c$ . Sin embargo, este ambiente pseudo-tetragonal no es evidente en las longitudes de enlace menos precisas cuales son tabuladas para Ln=La. Los ángulos de enlace  $2c$ -O- $2d$  juegan un rol importante para determinar la fuerza de las interacciones súper magnéticos. Estos se desvían más allá de  $180^\circ$  a medida que los radios iónicos de Ln disminuyen. El grado de ordenamiento de Ni/W varía entre los tres compuestos de una manera que no se correlacionan con el volumen de la celda unitaria y es muy ambiguo determinar que factores causan esta variación. Sin embargo, el grado de ordenamiento es siempre mayor de lo que se observa para  $\text{SrLa}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_9$  [5]. Nuestra investigación de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  por microscopía electrónica de transmisión no nos revela ninguna anomalía en la microestructura de los compuestos. Las imágenes HAADF-STEM y los mapas EDX, (ver Figuras 36 y 37), nos revela que el cristal seleccionado muestra un buen ordenamiento de los cationes B. El catión  $\text{W}^{6+}$  solamente está presente en uno de los octaedros de la región seleccionada. La presencia de algunos cationes  $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$  en las posiciones de coordinación seis es un artefacto, debido a la señal de Ca ruidoso. Por claridad, los mapas son mostrados en cuentas, y no en porcentajes atómicos, el cual también incrementa los ruidos relativos al mapeo del Ca.

Los valores del momento magnético efectivo de  $\text{Ni}^{2+}$  se pueden derivar de la gráfica de dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, descrito por la ley de Curie-Weiss, (ver la Tabla 3). Todos están significativamente debajo del valor del espín, indicándonos que están presentes significantes interacciones relevantes de corto alcance en los tres compuestos cuando la temperatura está por encima de 220 K. Los valores reducidos de  $\mu_{eff}$  y los valores positivos de la temperatura de Weiss,  $\theta$ , nos sugiere que los momentos magnéticos sobre los vecinos más cercanos de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  se acoplan antiferromagnéticamente y que el no balanceo de sus números sugiere la presencia de regiones ferrimagnéticos no acoplados. El comportamiento observado a temperaturas relativamente altas sugiere que estos compuestos podrían, como el  $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$  ordenarse como ferri-imanés al enfriarse.

Sin embargo, la ausencia de dispersión magnética de Bragg en los patrones de difracción de neutrones medidos a 5 K muestra que no hay ordenamiento magnético de orden-largo en ninguna de las tres muestras investigadas a esa temperatura. Por lo tanto, concluimos que el

comportamiento de la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  debajo de 50 K, ver la Figura 21, y la curva de histéresis observados en  $M(H)$ , (ver Figura 22), están asociados con la formación de fases de espín-glas a bajas temperaturas. Sin embargo, los tres compuestos se comportan de manera diferente, presumiblemente debido a la diferencia en las propiedades magnéticas del  $\text{Ln}^{3+}$ . En el caso de  $\text{CaLa}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  la curva de  $\chi(T)$  con la condición ZFC muestra un máximo a 32 K y con la condición FC es constante para  $T < \frac{T}{K} < 32$ . Esto es un comportamiento canónico para un espín-glas y sugiere que los espines de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  se enfrían a 32 K. Sin embargo, hay evidencias de un cambio en la susceptibilidad magnética si FC estuviera cerca del límite de temperatura baja del instrumento. Es necesario realizar experimentos extras a más bajas temperaturas para tener una explicación más exacta de este comportamiento. La susceptibilidad magnética a la condición FC de  $\text{CaPr}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  tiene un máximo a una temperatura similar, 29 K, pero en este caso la susceptibilidad magnética FC tiene un gradiente de temperatura negativa a través de la región medida. La ausencia de una componente paramagnética en la susceptibilidad magnética por debajo de 29 K sugiere que los espines tanto de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$  se enfrían a la temperatura de transición. El comportamiento de la susceptibilidad magnética a la condición FC por debajo de  $T_g$  puede interpretarse como debido a la presencia de clústers entrópicos [35]. Finalmente, aunque hay claramente una transición a 30 K en la susceptibilidad magnética ( $\chi(T)$ ) para el compuesto  $\text{CaNd}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$ , ambas curvas tanto como la susceptibilidad magnética a las condiciones ZFC y FC muestran una gradiente negativa que se incrementa con la disminución de la temperatura hasta 2 K. Para dar cuenta de este comportamiento proponemos que los espines de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  se enfrían a 30 K, mientras que de los cationes  $\text{Nd}^{3+}$  permanecen paramagnéticos a través del rango de temperaturas medidos; no es sorprendente que los compuestos conteniendo  $\text{La}^{3+}$  diamagnético se comportan de una manera diferente respecto a aquellos que contienen  $\text{Pr}^{3+}$  ó  $\text{Nd}^{3+}$  paramagnético; esto hace que haya una marcada diferencia entre los pares de iones  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  [36]. Esta situación puede estar relacionada por la diferencia de la anisotropía entre los dos cationes mencionados. Finalmente, se observa que solamente el súper-intercambio entre los vecinos más próximos (NN) tiene lugar, la estructura de la perovskita se mantiene, como consecuencia la formación de una fase espín-glas no existe. La ocurrencia de tal comportamiento, observado en muchas perovskitas [37,38], puede ser debido a la anomalía causada por la competencia entre NN y las interacciones de súper-intercambio de los vecinos más próximos (NNN), las fuerzas relativas de los cuales dependerán del ángulo de enlace  $2c\text{-O-}2d$  y, localmente, de las variaciones en la distribución de los cationes. Solamente una de las perovskitas  $(A,A')_3B_2B'O_9$  que se ha estudiado muestra un simple ordenamiento magnético de largo alcance. La perovskita triple,  $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ , tiene un nivel más bajo de ordenamiento de cationes en los dos sitios de los octaedros que en alguno de los compuestos que contienen tungsteno, descritos arriba, demostrando que tal ordenamiento no es esencial para el ordenamiento magnético. Sin embargo, el camino del súper-intercambio NN es más cercano a la linealidad comparada con el  $\text{Sr}_2\text{LaNi}_2\text{TeO}_9$  o alguno de los compuestos estudiados en este trabajo. Por lo tanto es posible que el ángulo de enlace  $2c\text{-O-}2d$  juega un rol muy importante para determinar, sí estos compuestos presentan un ordenamiento magnético de largo alcance en su estado fundamental.

## CAPÍTULO VI

### VI.1. Conclusiones

Aunque los datos de susceptibilidad magnética a altas temperaturas indica la presencia de un fuerte acoplamiento magnético de corto alcance para los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ), que son diferentes al compuesto  $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ , los compuestos  $\text{CaLn}_2\text{Ni}_2\text{WO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ) no muestran un orden magnético de largo alcance a 5 K. El níquel (Ni) muestra una alta magnetización a bajas temperaturas a pesar de la ausencia de dispersión magnética de Bragg, como hizo el relaxor-ferromagnético  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ . Su comportamiento es mucho más similar a la del perovskita  $\text{SrLa}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_9$  cual fue descrito como un espín-glass con islas de orden antiferromagnético de largo alcance. Sin embargo, la ausencia de estas islas en el presente caso significa que hemos identificado otro tipo de comportamiento en esta familia bastante limitada de compuestos. Los impedimentos necesarios para una formación de espín-glas puede asociarse como consecuencia entre la competencia entre las interacciones de súper-intercambios NN y NNN, la fuerza de correlación con la linealidad de los caminos de súper-intercambio NN; variaciones en la composición local también puede jugar un rol muy importante.

## VI.2. Trabajos en el Futuro

Existen partes de este trabajo de investigación que deben ser investigados con mayor profundidad por estudiantes de maestría o doctorado, paso a mencionar alguno de ellos: como es bien conocido, la fórmula química general para este particular familia de compuestos llamados perovskitas triples es  $(A,A')_3B_2B'O_9$ . En esta tesis fueron incluidas solamente tres diferentes compuestos  $CaLn_2Ni_2WO_9$  ( $Ln=La, Pr, Nd$ ), de un total de  $(A,A')_3B_2B'O_9$  posibilidades, por lo tanto, se pueden usar los resultados de la tesis, para seguir con las investigaciones de nuevos perovskitas triples; en general estos materiales policristalinos presentan diferentes propiedades físicas, dependiendo del tipo de cationes que se coloquen en las posiciones de A y B. La limitación de continuar con estos estudios a futuro, es la síntesis de estos materiales. Para ello se hace necesario colaborar con grupos que se dedican a sintetizar este tipo de materiales; el siguiente paso es investigar sus propiedades estructurales y magnéticas por las técnicas ya mencionadas en la tesis. Cabe mencionar, para los compuestos estudiados en esta tesis también se pueden hacer investigaciones más profundas; durante el estudio de estos materiales hemos encontrado que estos tres compuestos en general presentan un ordenamiento de corto alcance en la posición de los cationes A y B. Se sugiere investigar la presencia de defectos y desórdenes en los cristales de estos compuestos, y el movimiento térmico de la red cristalina usando la teoría de la dispersión difusa, por lo tanto para investigar el desorden en los sitios seis veces coordinados (octaedros) en las perovskitas, se recomienda investigar estos materiales por difracción de electrones de área selecta (SAED).

### VI.3. Bibliografía

- [1] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 197–233.
- [2] A. J. Jacobson, B.M. Collins, B.E.F. Fender, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1705.
- [3] U. Treiber, S. Kemmler Sack, *J. Solid State Chem.* 43 (1982) 51–62.
- [4] P. D. Battle, S.I. Evers, E.C. Hunter, M. Westwood, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 6648.
- [5] R. Paria Sena, J. Hadermann, C.M. Chin, E.C. Hunter, P.D. Battle, *J. Solid State Chem.* 243 (2016) 304–311.
- [6] E. C. Hunter, P. D. Battle, R. Paria Sena, J. Hadermann, *J. Solid State Chem.* 248(2017) 96–103.
- [7] M. S. Augsburger, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, R.E. Carbonio, J.A. Alonso, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4235–4242.
- [8] S. A. Ivanov, P. Nordblad, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 776–789.
- [9] Y. W. Tang, E.C. Hunter, P.D. Battle, R. Paria Sena, J. Hadermann, M. Avdeev, J. M. Cadogan, *J. Solid State Chem.* 242 (2016) 86–95.
- [10] P. D. Battle, M. Avdeev, J. Hadermann, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 163.
- [11] A. A. Bokov, Z.G. Ye, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 31–52.
- [12] P. K. Davies, M.A. Akbas, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 159–166.
- [13] Chun-Mann Chin, Robert Paria Sena, Emily C. Hunter, Joke Hadermann, Peter D. Battle, *Journal of Solid State Chemistry* 251 (2017) 224–232.
- [14] Anionic substitution in perovskite-type oxides, Dmitry Logvinovich, *PhD thesis*, Universitat Augsburg, July 2008, 224–232.
- [15] Khirade, Pankaj P., Investigations of electrical and magnetic properties of some perovskite structured materials, 2017, 216. (<http://hdl.handle.net/10603/153689>).
- [16] Robert Paria Sena, Structure characterization of triple perovskites and related systems by transmission electron microscopy, *doctoral thesis*, 2017, 233. (<http://hdl.handle.net/10067/1416210151162165141>).
- [17] A. M. Glazer, *Acta Cryst.*, 1975. A31, 756–762.
- [18] Labib Ali Awini, structural, magnetic and electrical studies on some mixed metal perovskite oxides, *doctoral thesis*, 2013, 214.
- [19] Properties and Applications of Perovskites: from Fuel Cells to Quasi-Low-Dimensional Magnetism, Sami Vasala, *doctoral thesis*, 2014, Finland.
- [20] Structural, magnetic, and electronic studies of complex perovskites, Graham M. King, *doctoral thesis*, 2009, USA.
- [21] Solid State Chemistry, Michael Lufaso, Syllabus, 2017, USA. <https://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/>.
- [22] Powder Diffraction Theory and Practice; Robert E. Dinnebier, Simon J. Billinge; UK; 2008.
- [23] Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO, Sajjad Hussain, *doctoral thesis*, 2008, Sweden.

- [24] Fundamentals: physical methods, theoretical analysis, and Case studies, J. G. Long, comprehensive coordination chemistry II, 2003.
- [25] Non-destructive testing (NDT) techniques in the measurement of residual stresses in composite materials: an overview, M. M. Shokrieh, A. R. Ghanei Mohammadi, *residual stresses in composite materials*, 58-75, Cambridge, 2014.
- [26] Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science, David B. Williams, C. Barry Carter, 2009, USA.
- [27] Characterization of nanophase materials, Zhon Ling Wang, Willey-VCH Verlag GmbH, 2000, USA.
- [28] Electron Microscopy, Principles and Fundamentals, S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, Germany, 1997.
- [29] Energy-dispersive X-ray microanalysis an Introduction, *NORAN Instruments*, 1999, USA.
- [30] Gonçalo Nuno de Pinho Oliveira, doctoral thesis, local probing spinel and perovskite complex magnetic systems, Portugal, 2017.
- [31] [https://www.researchgate.net/figure/1-Typical-Zero-Field-Cooled-ZFC-Field-Cooled-FC-Remanence-curve-a-and\\_fig6\\_273631198](https://www.researchgate.net/figure/1-Typical-Zero-Field-Cooled-ZFC-Field-Cooled-FC-Remanence-curve-a-and_fig6_273631198).
- [32] W. G. Williams, R. M. Ibberson, P. Day, J. E. Enderby, *Phys. B-Condens. Matter* 241 (1997) 234-236.
- [33] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [34] A. C. Larson, R.B. von-Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratories LAUR, 86-748, 1994.
- [35] D. Fiorani, S. Viticoli, J.L. Dormann, J. L. Tholence, A. P. Murani, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2776.
- [36] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J. J. Romero, D. Avila, U. Amador, E. Moran, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 313–320.
- [37] E.J. Cussen, J. F. Vente, P.D. Battle, T. Gibb, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 459.
- [38] R. Rodriguez, A. Fernandez, A. Isalgue, J. Rodriguez, A. Labarta, J. Tejada, X. Obradors, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 (1985) L401.