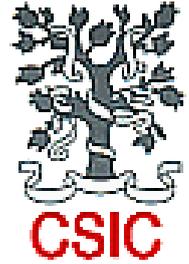




UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BARCELONA  
Programa de Doctorado en Ciencia de los Materiales  
Departamento de Física



# **Síntesis, propiedades magnéticas y de transporte del piroclore $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$**

**Susset Muñoz Pérez**

Departamento de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a gran escala  
Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona

Director: Dr. Xavier Obradors Berenguer  
Tutor: Dr. Javier Rodríguez Viejo

Memoria de tesis para obtener el grado de doctora

Barcelona, 2009



# Índice

Resumen .....	III
Motivación.....	V
Metodología.....	1
1.1    Métodos de caracterización estructural.....	1
1.1.1    Difracción de rayos X.....	1
1.1.2    Refinamiento de estructura cristalina .....	2
1.2    Métodos de caracterización de propiedades físicas .....	3
1.2.1    Métodos de análisis térmico: DTA/TG .....	3
1.2.2    Caracterización eléctrica .....	4
1.2.3    Caracterización magnética.....	5
1.2.4    Calor específico.....	6
1.2.5    Medidas de efecto Mössbauer .....	8
Base Teórica .....	11
2.1    Estructura cristalina tipo pirocloro .....	11
2.2    Estructura magnética de los pirocloros .....	16
2.3    Transiciones Metal-Aislante .....	22
2.4    Ley de Curie-Weiss aplicada a compuestos.....	24
2.5    Niveles de energía del europio.....	27
2.6    Susceptibilidad de Van Vleck.....	31
2.7    Diagrama de orbitales Moleculares .....	33
2.8    Cálculo teórico de la estructura electrónica .....	37
Preparación de muestras cerámicas de $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .....	40
3.1    Método de preparación de muestras cerámicas .....	40
3.2    Estudio a bajas temperaturas.....	41
3.3    Estudio en atmósfera reductora y altas temperaturas.....	46
3.4    Análisis térmico diferencial y Termogravimétrico .....	48
3.5    Tratamientos térmicos y atmósferas aplicadas .....	52
3.6    Procedimientos a volumen cerrado.....	57
Estructura, propiedades magnéticas y eléctricas de $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .....	59
4.1    Propiedades estructurales.....	59
4.2    Propiedades magnéticas – susceptibilidad dc .....	63
4.3    Susceptibilidad ac y magnetización isotérmica .....	73
4.4    Estudios de calor específico.....	80
4.5    Propiedades eléctricas .....	81
4.6    Estudios de efecto Mössbauer.....	85
4.6.1    Corrimiento isomérico.....	87

4.6.2	<i>Gradiente de campo eléctrico</i> .....	88
4.7	Estudio de Orbitales Moleculares .....	92
4.8	Estudio cualitativo de la distribución electrónica .....	93
4.9	Cálculo teórico de la estructura electrónica .....	95
4.10	Conclusiones.....	100
Transiciones metal-aislante en $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ usando dopajes .....		105
5.1	Propiedades estructurales .....	105
5.2	Propiedades magnéticas .....	111
5.3	Propiedades eléctricas .....	120
5.4	Estudios de Mössbauer.....	127
5.5	Conclusiones .....	130
Conclusiones Generales y Trabajos Futuros.....		135
Referencias.....		145
Anexo I. Sistema de medidas de resistividad .....		152

# Agradecimientos

Han sido muchas personas las que han colaborado para que este trabajo se haya realizado con éxito. Es por ello que, cuando escribo mis más sinceros agradecimientos siempre temo no encontrar las palabras exactas u olvidar mencionar algún detalle.

En primer lugar me gustaría agradecer al grupo de Superconductividad del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona y al programa de Doctorado en Ciencia de los Materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona por haberme aceptado, dándome la oportunidad de continuar nutriéndome de las experiencias más maravillosa acerca de cómo entender y estudiar la Naturaleza. A la fundación ALβAN por haberme otorgado una beca del “Programa de becas de alto nivel de la Unión Europea para América Latina”, sin ello no hubiese sido posible.

Quiero darle gracias en especial a mi director de tesis Dr. Xavier Obradors, con el cual pude compartir y trabajar durante estos años. Quien me mostró ante todo el amor a la ciencia y responsabilidad ante ella, alguien con un elevado conocimiento que supo enseñarme en todo momento algo nuevo, dándome fuerzas y apoyo cuando lo necesitaba. Además me brindó la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Superconductividad donde encontré un grupo de trabajo, que es hoy un colectivo de amigos y colegas.

Agradezco también al profesor Dr. José Albino Aguiar de la Universidad Federal de Pernambuco (Brasil) con quien comencé mis trabajos sobre cerámicas superconductoras y rutenatos. Alguien que supo ser amigo en los tiempos más duros y acoger cuando era necesario.

Al Dr. Carlos Frontera por su colaboración con las medidas de difracción de alta resolución, su tiempo de discusión y sus enseñanzas sobre ajustes de Rietveld.

Al Dr. Pierre Bonville del CEA (Saclay, Francia) por su colaboración con las medidas de Mössbauer y su ayuda para entender un poco sobre las tierras raras y sus estados excitados.

Al Dr. Benjamín Martínez por su ayuda en largas discusiones sobre el magnetismo del sistema y sobre todo por su paciencia al exponer sus ideas sobre el tema.

A los profesores Dr. Daniel Khomskii de la Universidad de Koeln (Alemania) y Dr. Serguey Streltsov del Instituto de Física de los Metales (Rusia) por los estudios teóricos realizados.

A los profesores Dra. Teresa Puig, Dr. Xavier Granados y Dra. Susagna Ricart con quienes he compartido opiniones en muchas ocasiones, brindándome siempre su ayuda y sus conocimientos cuando lo he necesitado.

Agradezco a Yásnaya, Ana Esther, Alessandro Benedetti, Adrian Carretero y José Manuel. Gracias por su hospitalidad y apoyo que nos hace olvidar en algunos instantes la lejanía de nuestra tierra natal.

No pueden faltar mis agradecimientos a Patricia Álvarez, Trini, Mariona, Montse, Pietat, Silvia, Vicente, Eva, Javier Rubio y Marc que me sacaron siempre de los apuros burocráticos e informáticos que no sabía solucionar.

Me gustaría agradecer a los profesores del tribunal Dr. Pierre Bonville, Dr. Benjamín Martínez, Dr. Amílcar Labarta, Dr. Carlos Frontera y Dr. Jordi Sort por haber aceptado revisar nuestro trabajo y compartir este minúsculo instante de ciencia.

Finalmente, respiro un poco pues se merece más que una pausa. Quiero agradecer a la persona que hoy es mi amigo y esposo Raiden Andrés Cobas Acosta, alguien que desde que lo conocí admiré como hombre, profesional y ser humano. Con quien pude conocer las maravillas de la física experimental y me permitió compartir largas horas de discusión para intentar describir el micromundo. Persona que admiro por su capacidad de esfuerzo, su amor incondicional a la ciencia y entrega total a ella. Alguien que siempre será el mayor ejemplo para mí del investigador ávido de conocimientos y trabajo duro. Gracias por alumbrar dentro de mí este camino que hoy nos une, por darme la oportunidad de ser madre de nuestro hijo. Tus esfuerzos por crecer siempre han sido infinitos y por eso hoy quiero darte las gracias, por permitir que caminemos juntos.

Agradezco de manera muy especial a mi hijo de 4 añitos por su espera paciente de la madre investigadora.

A todos muchas gracias.

# Resumen

En el presente trabajo de tesis se ha realizado un gran esfuerzo con el objetivo de desarrollar y perfeccionar vías de preparación que conduzcan a la obtención de muestras cerámicas con estructura tipo pirocloro y composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Usando el método de reacción en estado sólido hemos sido capaces de obtener muestras policristalinas de calidad.

Los resultados obtenidos marcan dos vías de interés: se ha mostrado que el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  presenta un comportamiento anómalo con respecto a la serie completa de tierras raras, lo cual hemos asociado a una posible interacción de intercambio que se establece entre los iones de rutenio y los iones de europio. Se realiza un análisis de la influencia del estado excitado  ${}^7F_1$  del europio sobre las propiedades del material. Para ello hemos caracterizado el compuesto a través de rayos X de alta resolución, medidas de transporte, susceptibilidad dc y ac, medidas de Mössbauer y calor específico. Se ha propuesto un modelo cuantitativo de la estructura de enlaces basado en la teoría de orbitales moleculares y se ha realizado un estudio teórico de la estructura electrónica del compuesto (estudios de densidad de estados electrónicos).

Por otra parte hemos inducido la transición al estado metálico del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  a través de la sustitución de  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$ , lo cual genera huecos en las bandas  $t_{2g}$  del rutenio y la sustitución parcial de  $\text{Ru}^{4+}$  por  $\text{Re}^{4+}$  en la posición B, lo cual aumenta el solapamiento orbital y acaba induciendo un estado metálico. En el primer caso se produce además, una cierta distorsión estructural debida a la diferencia de radio iónico de la posición A. Dicha distorsión no existe en el segundo caso ya que el radio iónico de los iones B es prácticamente idéntico. Ello facilita el análisis de la correlación estructura-propiedades físicas de esta nueva serie. En primer lugar se determinó hasta qué punto puede conseguirse un estado metálico que coexista con un orden magnético ya que en la frontera entre ambos fenómenos es donde deberíamos esperar que se produjera una magnetoresistencia importante. El mayor interés de los óxidos de rutenio que nos propusimos investigar radica en que tanto el orden magnético como la conducción metálica se originan en los niveles  $t_{2g}$  del rutenio, a diferencia de las manganitas en las cuales el magnetismo y la conducción metálica ocurren en bandas diferentes ( $t_{2g}$  y  $e_g$ , respectivamente).

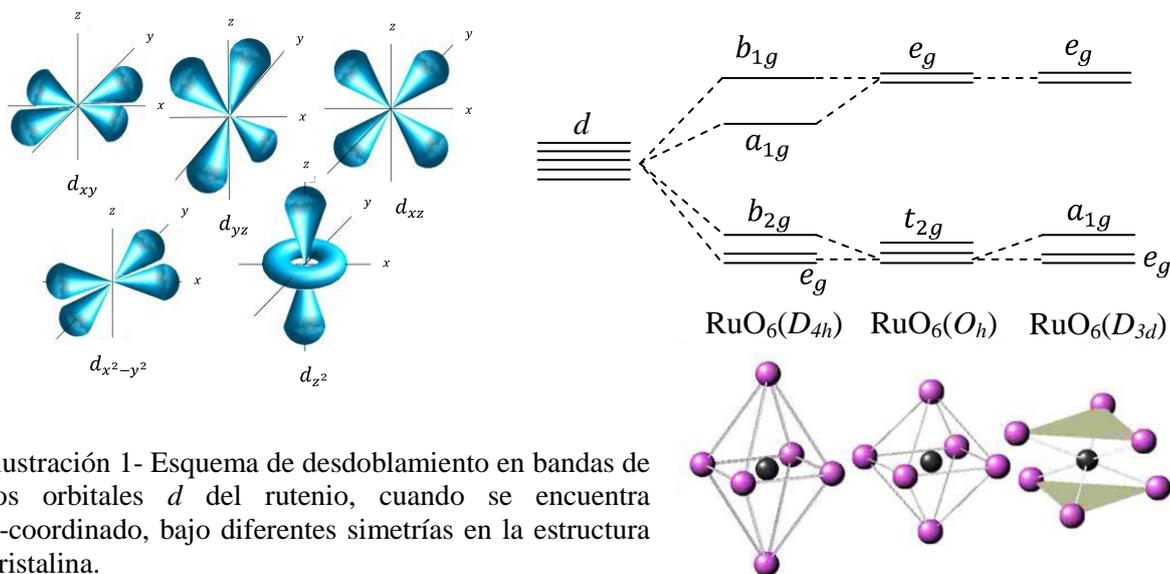


## Motivación

El problema de la coexistencia del orden magnético a largo alcance y la superconductividad (SC) es una de las cuestiones que ha generado mayor interés en Física de la Materia Condensada en el último decenio y que sigue siendo una cuestión candente de gran actualidad [1-5]. Por un lado se han descubierto nuevos mecanismos de superconductividad en los cuales la interacción magnética es el vehículo que genera la producción de pares de Cooper. En otros casos, como por ejemplo la superconductividad de alta temperatura descubierta hace ahora 20 años, las interacciones antiferromagnéticas parecen jugar un papel esencial pero que aún permanece misterioso [6, 7]. En este mismo caso se demostró hace unos años que la superconductividad y el magnetismo, así como efectos magnetoresistivos, podían coexistir en estructuras laminares como los ruteno-cupratos [8-12]. Es precisamente dentro de este contexto que se reavivó el interés por las propiedades magnéticas y de transporte de los óxidos de rutenio.

Los óxidos de rutenio presentan una extrema variedad de comportamientos físicos, todos ellos muy cercanos en su estabilidad. Mencionemos por ejemplo: Transiciones metal-aislante, comportamiento ferromagnético-antiferromagnético o vidrio de espín, frustración magnética, metales anómalos distintos al líquido de Fermi, magnetoresistencia gigante, superconductividad tipo triplete, etc. [7, 12-23]. Por dichas razones el estudio detallado del comportamiento físico de estos materiales constituye una magnífica oportunidad para llevar a cabo descubrimientos nuevos relevantes en el campo de la coexistencia o segregación del Magnetismo y la Superconductividad, y de la Magnetoresistencia gigante.

El rutenio (Ru) es un metal de transición con configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Debido a la presencia de los orbitales  $4d$  existe una tendencia a liberar fácilmente electrones ya que presenta una energía de ionización baja respecto a los elementos  $3d$ . Su estado de oxidación varía de +3 a +8, siendo las valencias más comunes +4 y +5. En la mayoría de los compuestos se encuentra enlazado con 6 vecinos formando un octaedro, pudiendo experimentar diferentes valencias dentro de este mismo arreglo octaédrico. Esto es posible si cambia las distancias de enlace Ru-anión, lo que resulta en un cambio del carácter covalente de estos enlaces y repercute directamente en las interacciones magnéticas que se establecen entre dos octaedros vecinos. En este arreglo 6-coordinado los orbitales  $d$  se ven afectados por el campo cristalino (gradiente de campo eléctrico proveniente de los vecinos más cercanos) y experimentan un desdoblamiento en diferentes bandas, que dependen de la simetría que presente el sitio del rutenio dentro de la estructura cristalina, como se muestra en la Ilustración 1. Según la población de electrones y su distribución en dichas bandas, así como la orientación de los octaedros respecto a sus vecinos (lo cual va a depender de los cationes que acompañen al Ru en el material) el sistema desarrolla diversas propiedades físicas. De ahí que materiales con Ru se tornan interesantes y potenciales.



Actualmente, existe un consenso cada vez más creciente de que la interacción repulsiva electrón – electrón (fuerte en los electrones  $d$ ), o correlación electrónica como se suele llamar, es la verdadera responsable por la superconductividad de alta  $T_c$ . Independientemente de que los efectos fonónicos no sean del todo despreciados, la teoría BCS ha perdido su aplicación en superconductores de alta temperatura crítica.

Las ideas teóricas sobre la correlación electrónica aunque se iniciaron en el año 1970, cuando Anderson escribió la teoría sobre enlaces y valencia resonante (RVB) [24], hoy han cobrado gran actualidad [25]. La esencia de esta teoría inicialmente polémica ha venido evolucionando.

Un aspecto importante es que a diferencia del ferromagnetismo (FM), el antiferromagnetismo (AFM) es un estado mecano-cuántico ilegítimo en el sentido de que es un estado clásico de Néel con  $S_{\text{Total}} = 0$ . Existen innumerables caminos que pueden conducir a una red de espín antiparalela (estados degenerados) y por tanto importantes fluctuaciones cuánticas (o estados RVB) estarán presentes en la configuración de espín. Anderson demostró teóricamente que semejantes sistemas, dopados adecuadamente (con electrones o huecos), son candidatos potenciales para el establecimiento de la SC. De esta manera la idea inicialmente aplicada a los cupratos superconductores se hizo extensiva a los sistemas que presentan fluctuaciones, especialmente en redes frustradas como la triangular donde el orden magnético de largo alcance está prohibido resultando un estado vidrio de espín.

La frustración, en física estadística se resumen en la incapacidad de un sistema para hacer mínima la energía de todas sus interacciones. Así, por ejemplo, en un triángulo de espines  $(a,b,c)$  acoplados de manera que la interacción entre  $(a$  y  $b)$  y la interacción entre  $(b$  y  $c)$  es ferromagnéticas, mientras que la interacción entre  $(a$  y  $c)$  es antiferromagnética, no se satisface el requisito de mínima energía de las tres interacciones simultáneamente. Esta situación es típica de muchos sistemas desordenados como, por ejemplo, los vidrios de espín.

La SC debido a correlación electrónica no es muy intuitiva, sin embargo, hoy sabemos que un camino para lograr el emparejamiento de electrones es la interacción repulsiva mediada por fluctuaciones de espín la cual puede causar la condensación de pares de Cooper anisotrópicos con un momento angular relativo diferente de cero [26, 27]. También se ha sugerido que la dimensionalidad del sistema desempeña un papel importante en el mecanismo de condensación mediado por fluctuaciones [28].

Siguiendo este razonamiento surge la siguiente interrogante: ¿Que debería suceder si se inicia el dopaje de una estructura donde la configuración AFM de largo alcance es imposible y sólo nos tenemos que preocupar por las fluctuaciones? Tal situación es posible en los sistemas magnéticamente frustrados debido a la geometría como por ejemplo en la red de Kagomé (el caso bidimensional 2D) o en las estructuras tipo pirocloro (el caso tridimensional 3D). Sin embargo, los primeros estudios realizados en sistemas metálicos sobre redes triangulares mostraron que la SC no emerge espontáneamente.

Consecuentemente, surge un nuevo interrogante: ¿Pudiera la frustración acompañada de fluctuación realmente favorecer el mecanismo magnético para la obtención de la SC?

La red triangular no sólo favorece la configuración de espín adecuada sino que también afecta de manera singular la estructura de la banda metálica. Como ha sido sugerido por las propuestas

teóricas, la forma de la superficie de Fermi en una red triangular es favorable para la formación de un triplete de espín.

El reciente descubrimiento de SC en  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  y  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (K, Na, Rb y Cs) con estructuras tipo pirocloro demostró firmemente que la SC mediada por correlación electrónica y fluctuaciones, tal y como predice la teoría de repulsión electrónica, es perfectamente posible [29-32]. También demostró que estos compuestos son capaces de exhibir importantes fenómenos físicos (dependiendo del número de ocupación de los niveles de energía) tales como la magneto resistencia gigante observada en  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [33].

Es precisamente dentro de este contexto (teórico-experimental) que se reavivó el interés por las propiedades magnéticas y superconductoras de los óxidos con interacciones antiferromagnéticas y una intensa frustración magnética debido a la geometría [16, 20, 34-43].

Por este motivo se viene realizando un gran esfuerzo teórico para alcanzar un mejor entendimiento de los mecanismos que tienen lugar en estos compuestos. En el terreno experimental existe una intensa actividad focalizada en la obtención de muestras dopadas donde se ponga de manifiesto a gran escala el efecto magnetoresistivo o la presencia de superconductividad.

A continuación enumeramos algunos ejemplos apenas para compuestos a base de rutenio dentro de la familia con estructura tipo pirocloro.

- a)  $\text{R}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde (R=Y, Sm) [44]
- b)  $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  donde ( $x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$  y  $1.6$ ) [45]
- c)  $\text{Y}_{2-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  y  $0.6$ ) [46]
- d)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde (Ln = Pr-Lu) [47]
- e)  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  donde (Ln = Nd-Gd) [48]
- f)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$  donde ( $y = 0.0, 0.25, 0.5, 1.00, 1.25, 1.37,$  y  $2.0$ )
- g)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5,$  y  $2.0$ ) [49]
- h)  $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [50]

La mayoría de estos sistemas evolucionan desde un estado aislante vidrio de espín hacia un estado metálico acompañado de deslocalización electrónica y paramagnetismo.

Los óxidos elegidos para el presente trabajo de investigación se encuentran dentro de este grupo de materiales que presentan la estructura pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A = Eu, Ca y B = Ru, Re) ya que estos sistemas presentan una intensa frustración magnética y sus características electrónicas le confieren el potencial necesario para desenvolver novedosas propiedades. Sin embargo hasta el presente trabajo no existen estudios cuantitativos ni de dopajes en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Para estudiar este comportamiento tan complejo, no obstante, hace falta llevar a cabo un estudio minucioso de las condiciones de preparación y de control de la concentración de portadores. El Plan de Trabajo se configura por tanto en base a dicho objetivo, seguido de una amplia labor de caracterización estructural, química y física.

En primer lugar es esencial tener un control estricto en la preparación de los materiales con el fin de conseguir una fiabilidad indudable en la interpretación de los fenómenos analizados. Se realizará un amplio esfuerzo para desarrollar vías de preparación de cerámicas con elevada pureza y estequiometría controlada, así como de obtener materiales de elevada calidad y evitar los problemas de sublimación a alta temperatura del Ru.

En segundo lugar, el análisis de las propiedades físicas (transporte, magnéticas y espectroscópicas) debe hacerse con un rigor y una minuciosidad irreprochable.

Los óxidos de rutenio tipo pirocloro presentan transiciones metal-aislante que son mal conocidas y cuyas consecuencias sobre las propiedades magnéticas y de transporte electrónico nos proponemos analizar en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , para ello contamos además con la colaboración de expertos en espectroscopía Mössbauer y teóricos especialistas en configuración electrónica.

Luego de conocer en profundidad las características del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pretendemos modificar sus propiedades usando los dopajes adecuados en ambos sitios A y B. El mayor interés de los óxidos de Ru que nos proponemos investigar radica en que tanto el orden magnético como la conducción metálica se originan en los niveles  $t_{2g}$  del Ru, a diferencia de las manganitas en las cuales el magnetismo y la conducción metálica ocurren en bandas diferentes ( $t_{2g}$  y  $e_g$ , respectivamente).

En conclusión, el plan de trabajo propuesto responde a unos objetivos amplios y ambiciosos de estudio de una familia de nuevos compuestos tipo pirocloro con propiedades magnéticas y de transporte que les hace muy atractivos por tener características magnéticas únicas. El estudio será regido por una amplia labor de caracterización estructural, química y física usando todas las técnicas experimentales accesibles en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) y además se establecerán colaboraciones externas con diversos grupos expertos en aspectos complementarios. Los resultados esperados darán un impulso para la explicación de las anomalías existente en las propiedades de estos materiales.

La memoria del trabajo de tesis se desarrolla en 6 Capítulos y 1 Anexo. Su contenido se distribuye de la siguiente forma:

Capítulo 1. *Metodología* – Se describen los métodos experimentales que se han utilizado para realizar la caracterización de los materiales.

- Capítulo 2. *Base Teórica* – Se presentan de manera sucinta los modelos teóricos y desarrollos matemáticos que se han utilizado durante la investigación.
- Capítulo 3. *Preparación de muestras cerámicas de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$*  – Descripción del trabajo realizado en la preparación de los materiales para obtener muestras de buena calidad y homogéneas.
- Capítulo 4. *Estructura, propiedades magnéticas y eléctricas de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$*  – Se presenta un estudio detallado de las propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y electrónicas del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .
- Capítulo 5. *Transiciones metal-aislante en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando dopajes* – Presentamos un estudio de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas modificadas a causa del dopaje en los sitios A y B.
- Capítulo 6. *Conclusiones Generales y Trabajos Futuros* – Un resumen de los puntos más importantes del trabajo de investigación, así como las discusiones de los mismos. Se mencionan las ideas que nos parecen relevantes llevar a cabo futuramente y se proponen nuevas medidas experimentales.
- Anexo I. *Sistema de medidas de resistividad* – Describimos brevemente el sistema de medidas de transporte que fue recuperado en el ICMAB. La automatización de este sistema formó parte del trabajo realizado durante la primera etapa del doctorado. Este anexo tiene como objetivo servir como guía para futuros usuarios del sistema.

# Capítulo 1

## Metodología

En este capítulo se describen las principales técnicas experimentales que fueron utilizadas para llevar a cabo la caracterización estructural y física del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

### 1.1 Métodos de caracterización estructural

Para determinar la estructura de las muestras y seguir el proceso de fabricación se utilizaron las técnicas experimentales: difracción de rayos – X (DRX) y difracción de rayos – X de alta resolución (HRDRX). El análisis de los perfiles obtenidos por DRX y HRDRX se realizó usando programas de *refinamiento de estructura*. Las medidas de difracción de rayos-X fueron realizadas en el ICMAB. Por otra parte las medidas de difracción de rayos-X de alta resolución fueron llevadas a cabo en colaboración con el Dr. Carlos Frontera en el ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility, en inglés*) Grenoble, Francia.

En esta sección presentamos una breve descripción de las técnicas, los detalles y cuidados que fueron tenidos en consideración durante el proceso de caracterización.

#### 1.1.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda  $\lambda$  (del orden de  $1\text{\AA}$ ) del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Es por esto que la difracción de rayos X es una técnica eficaz para explorar la estructura cristalina de un determinado material.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material que se desea estudiar. Uno de los fenómenos físicos que se produce es la dispersión coherente del haz de rayos X. Luego, de la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, se obtiene un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg [51].

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, obteniendo datos similares en ambos casos. Para la obtención de los parámetros de la celda unitaria puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una obtención precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal o difracción de rayos X de alta resolución de polvos.

Las medidas de DRX de nuestras muestras fueron realizadas a 300 K en un difractómetro modelo Rigaku Rotaflex Ru-200B, utilizando radiación  $K\alpha$  de cobre con longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . Los datos de intensidad fueron colectados desde  $5^\circ$  hasta  $45^\circ$  en intervalos de  $0.02^\circ$  por segundo.

La difracción de rayos X por medio de luz sincrotrón (HRDRX) fue realizada con un difractómetro de polvos de alta resolución ID31. Las medidas fueron tomadas a 300 K y a 5 K. Para reducir la absorción, una pequeña longitud de onda  $\lambda = 0.39468(1) \text{ \AA}$  fue seleccionada con un monocromador de doble cristal de Ge (111) previamente calibrado con Si NIST ( $a = 5,43094 \text{ \AA}$ ). Se logró una óptima transmisión colocando la muestra (un polvo fino) dentro de un capilar de vidrio borosilicato de 0.3 mm de diámetro, luego se procedió a la rotación del capilar bajo la radiación, para garantizar la promediación de los datos colectados.

Los patrones de HRDRX obtenidos a bajas temperatura se registraron colocando el capilar en una vara rotatoria que se encuentra dentro de un criostato con flujo continuo de helio líquido.

El perfil del difractómetro se obtuvo mediante la medición de una muestra de  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  bien cristalizada.

### 1.1.2 Refinamiento de estructura cristalina

El análisis de los perfiles obtenidos por DRX y HRDRX se realiza usando los programas de *refinamiento de estructuras*. Existen muchos algoritmos de *refinamiento o ajuste de datos* de difracciones de polvo. La forma tradicional es la reducción del espectro a un conjunto de intensidades integradas las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen del modelo inicial propuesto.

En 1969 Rietveld desarrolló un método [52, 53] para ajustar los parámetros estructurales al perfil completo del espectro de polvo, suponiendo que el espectro es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gausiano, centradas en sus posiciones angulares

respectivas. El ajuste por el método de mínimos cuadrados del conteo de intensidad, se efectúa punto por punto, en todo el espectro. Esta es una representación más natural de los datos de intensidad y permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el espectro.

Los patrones de difracción de nuestras muestras fueron procesados usando el método Rietveld. Para ello hemos utilizado los siguientes programas de cristalografía: FullProf [54], Maud [55] y CaRIne [56]. De esta manera se identificó la estructura (grupo espacial, tipo de estructura) y se ajustaron sus parámetros: constante de red, posiciones de átomos, ángulos y distancias de enlace, etc.

## 1.2 Métodos de caracterización de propiedades físicas

En esta sección presentamos una descripción de los métodos experimentales usados para estudiar las propiedades físicas de nuestras muestras: análisis térmico diferencial, termogravimetría, resistividad, magnetoresistencia, susceptibilidad (dc y ac), magnetización (altos y bajos campos), calor específico y espectroscopía de Mössbauer.

Las medidas de análisis térmico, propiedades eléctricas y magnéticas han sido realizadas en el ICMAB. El estudio de calor específico fue realizado en colaboración con el Dr. J. Albino Aguiar en la Universidad Federal de Pernambuco, Brasil. Las medidas de Mössbauer fueron llevadas a cabo en colaboración con el Dr. Pierre Bonville en el CEA (*French Atomic Energy Commission*, en inglés) ubicado en Saclay, Francia.

### 1.2.1 Métodos de análisis térmico: DTA/TG

El análisis térmico de un material incluye un grupo de técnicas a través de las cuales se estudia una determinada propiedad física, mientras la muestra se somete a una variación controlada de la temperatura [57, 58]. Los resultados de estos estudios ayudan a conocer la “cinética” de la reacción, encontrar tratamientos ideales para el proceso de síntesis y las condiciones requeridas para obtener muestras de buena calidad.

Análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica termoanalítica sencilla, en la cual el material de estudio y una muestra de referencia (material inerte) se calientan (o enfrían) en idénticas condiciones, mientras se registra la diferencia de temperatura entre ambos [59, 60]. Esta diferencia de temperatura se computa en función del tiempo transcurrido durante el tratamiento térmico. Transiciones que envuelvan transferencias de calor pueden ser detectadas debido a un cambio en la línea base de la curva o a la aparición de picos exotérmicos o endotérmicos. Transiciones de segundo orden, como una transición vítrea, se asocian con cambios en la línea base de la curva. Picos endotérmicos pueden vincularse a las reacciones de

fusión, así como también a reacciones de descomposición o disociación. Por otra parte, picos exotérmicos están asociados con cambios de la fase cristalina [61]. La temperatura a la cual se inicia cada transición puede obtenerse por la intersección entre la línea base y la tangente a la curva en el punto de inflexión.

Las medidas de DTA se realizaron sobre muestras en forma de polvo fino y homogéneo ( $m \sim 50$  mg), las cuales fueron estudiadas en un amplio intervalo de temperaturas desde  $30^\circ\text{C}$  hasta  $\sim 1060^\circ\text{C}$ .

El análisis termogravimétrico o termogravimetría (TG) es una técnica que permite determinar los cambios de masa (peso) mientras la sustancia es sometida a un cambio controlado de temperatura. Este análisis se basa en dos mediciones (peso y cambios de temperatura) que se realizan con un alto grado de precisión [62]. La variación de la masa es colocada en el eje de las ordenadas y el tiempo transcurrido durante el tratamiento térmico o la variación de la temperatura en el eje de las abscisas. Una derivada de la curva de pérdida de peso puede ser utilizada para conocer la temperatura a partir de la cual la pérdida de peso es más abrupta.

La TG es comúnmente empleada en investigaciones en las que se requiere determinar algunas de las siguientes características del material, absorción o pérdida de humedad, nivel de los componentes inorgánicos y orgánicos, procesos de descomposición asociados a pérdidas de masas y evaporación de residuos de disolventes. También, se utiliza a menudo para estimar la cinética de la corrosión debido a un proceso de oxidación a altas temperaturas o determinación del contenido de oxígeno.

Los estudios TG se han realizado con una termo balanza de alta precisión (sensibilidad máxima de  $1\ \mu\text{g}$ ) modelo Mettler Toledo 851LF. Esta balanza consta de un porta muestra de platino donde se coloca el material que se desea estudiar. Luego se le acopla un pequeño horno eléctrico (resistencia de Platino-Rodio) junto con un termopar que permite medir la temperatura con precisión. Este instrumento es controlado por un computador.

### 1.2.2 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se efectuó a través de medidas de resistividad y magnetoresistencia. Ambas se llevaron a cabo en un PPMS (*Physical Properties Measurements System*, en inglés) de la Quantum Design. Este equipo permite trabajar en un amplio rango de temperaturas entre  $300\ \text{K}$  y  $2\ \text{K}$ , con la posibilidad de aplicar campos magnéticos de hasta  $9\ \text{T}$  y una precisión de medición de resistencia de  $\sim 10^{-6}\ \Omega$ . Consecuentemente, es el más indicado para estudio de propiedades de transporte.

Se utiliza el método de las cuatro puntas para medir la resistencia de la muestra. Sobre la muestra se colocan 4 contactos paralelos usando hilos y tinta de plata. Luego se aplica, una

corriente alterna de 10  $\mu\text{A}$  con una frecuencia de 80 Hz, por los dos contactos más externos, mientras se mide la diferencia de potencial a través de los contactos internos.

Para los estudios de resistividad escogemos un valor de campo magnético aplicado entre 0 y 90 kOe y luego realizamos medidas de resistencia en función de la temperatura desde 5K hasta 300K.

Por otra parte, para los estudios de magnetoresistencia escogemos una temperatura fija y hacemos ciclos de medidas de resistencia en función del campo magnético aplicado (entre 0 y 90 kOe).

Ambas medidas las realizamos en régimen de enfriamiento sin campo (ZFC, *zero field cooled*) a una velocidad de 0.1 K/min. Se realizan rigurosos ciclos de desmagnetización al inicio para asegurarse de que el campo remanente ha sido reducido al máximo posible, en las bobinas superconductoras del PPMS.

### 1.2.3 Caracterización magnética

La caracterización magnética se realizó a través de medidas de susceptibilidad de dc, susceptibilidad de ac y magnetización isotérmica usando diferentes campos magnéticos aplicados. Para estos estudios utilizamos un magnetómetro de la Quantum Design llamado SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*, en inglés), el cual opera en el rango de temperaturas desde 300 K hasta 2 K, con capacidad para aplicar campos magnéticos hasta 70 kOe. Se extremaron los cuidados para garantizar campo remanente nulo en las bobinas superconductoras del SQUID, haciendo ciclos de desmagnetización antes de cada medida. El SQUID usado presenta la opción RSO (*Reciprocating Sample Option*, en inglés), que consiste en un método alternativo al método DC para la determinación del momento magnético de las muestras. Cuando son realizadas medidas a través de RSO, la muestra se mueve sinusoidalmente dentro de la bobina de detección. El mecanismo RSO utiliza un “servo motor” de alta calidad que permite el movimiento de la muestra durante la lectura de datos, además de un procesador de señales digital (DSP). El equipamiento RSO tiene dos grandes ventajas: i) la muestra no se detiene en cada posición de lectura, permitiendo que los datos sean obtenidos más rápidamente; ii) las técnicas de *lock-in* empleadas en el DSP reducen la contribución de ruidos de baja frecuencia durante las medidas, resultando en una medida que puede presentar sensibilidad de hasta  $5 \times 10^{-9}$  emu. Nuestras medidas fueron realizadas usando el método RSO y de esta forma garantizamos una mayor fiabilidad de los resultados obtenidos.

Las medidas de susceptibilidad-dc consisten en medir la magnetización de la muestra en función de la temperatura con un campo magnético fijo aplicado, que puede variar entre 0 y 70 kOe. Estas medidas pueden realizarse en régimen ZFC o enfriamiento con campo (FC, *field*

*cool*) y nos brindan información sobre el ordenamiento magnético macroscópico de nuestro sistema [63]. A través de medidas de susceptibilidad es posible obtener el momento magnético de las especies que componen el sistema (ver Capítulo 2, Sección 2.4). Consecuentemente, es una herramienta muy útil para identificar el comportamiento magnético del material en estudio.

Las medidas de magnetización isotérmica consisten en fijar una temperatura (entre 5 K y 300 K) y medir la magnetización de la muestra en función del campo magnético externo, entre -5T y 5T. Estas medidas se comienzan a en régimen de enfriamiento sin campo ZFC.

Por otra parte las medidas de susceptibilidad-ac consisten en aplicar un pequeño campo magnético alterno (ac) oscilando a una determinada frecuencia conocida. El momento magnético dependiente de la frecuencia induce una corriente en las bobinas, que se detecta con la ayuda de un amplificador tipo *lock-in*. Ello permite realizar la medición sin necesidad de desplazar la muestra frente a las bobinas.

#### 1.2.4 Calor específico

La capacidad calorífica (C) de una sustancia es una magnitud física que indica la capacidad de un material para almacenar energía interna en forma de calor (Q). De manera formal es la energía necesaria que hay que entregarle a un sistema para lograr que su temperatura se eleve en una unidad de temperatura. Usando el sistema internacional de unidades (SI) es la cantidad de julios de energía necesaria para elevar en un 1K la temperatura de 1kg de masa [64].

Esta magnitud se define matemáticamente como el cociente entre la cantidad infinitesimal de calor añadido  $\delta Q$  al cuerpo, correspondiente a un aumento de su temperatura  $dT$ :

$$C = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (1)$$

La capacidad calórica es una magnitud extensiva y es representativa de cada cuerpo en particular. La variable intensiva asociada es el calor específico, que es representativo de cada sustancia. Matemáticamente el calor específico es la razón entre la capacidad calorífica de un material y su masa ( $m$ ), o el número de moles ( $n$ )

$$c(T) = \frac{C(T)}{m} \quad , \quad \bar{c}(T) = \frac{C(T)}{n} \quad (2)$$

El valor de  $c(T)$  depende de las características del proceso en que ocurre el cambio de la temperatura o transferencia de calor (a volumen o presión constante). Luego de la definición de entropía  $S$  (donde  $TdS = \partial Q$ ) y usando las ecuaciones termodinámicas de la energía interna del sistema ( $dU = TdS - pdV$ ) y la entalpia molar ( $dH = TdS + Vdp$ ) se deriva que [65]

$$\bar{c}_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{a volumen constante} \quad (3)$$

$$\bar{c}_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{a presión constante}$$

Experimentalmente podemos determinar la capacidad calorífica de las sustancias usando calorímetros. La medición de  $\bar{c}_p$  vs  $T$  proporciona una forma sencilla de detectar cambios de fase cuando la temperatura o la presión varían en un intervalo suficientemente grande. Existen diversos tipos de transiciones de fase que se pueden distinguir:

- Cambios de estado de agregación de la sustancia (Sólido-Líquido; Líquido-Vapor; Sólido-Vapor)
- Transiciones cristalinas
- Transiciones vítreas
- Transiciones de orden-desorden (presentes en aleaciones y cerámicas)
- Transiciones de estados ferromagnético a paramagnético, de conductor a superconductor, de piezoeléctrico a dieléctrico.

Todas estas transiciones se caracterizan por ocurrir a una temperatura determinada o en un rango de temperaturas muy estrecho. En algunos casos, la presión tiene gran influencia en la transición y otros van acompañados de absorción o emisión de calor.

Una transformación de 1<sup>er</sup> orden lleva asociada una discontinuidad en cualquiera de las primeras derivadas de la energía libre, es por ello que se evidencia como una discontinuidad que tiende a infinito en la curva  $\bar{c}_p$  vs  $T$  (ver Fig. 1a).

Una transición es de 2<sup>do</sup> orden cuando las primeras derivadas de la energía libre son continuas y la discontinuidad aparece en la segunda derivada (ver Fig. 1b)

$$\frac{\bar{c}_p}{T} = \left(\frac{1}{T}\right) \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

Algunos ejemplos de transiciones de 2<sup>do</sup> orden son:

- Transición ferro-paramagnética a la temperatura de Curie
- Transiciones vítreas en polímeros
- Transición superconductor-conductor a bajas temperaturas
- Algunas transiciones de orden-desorden

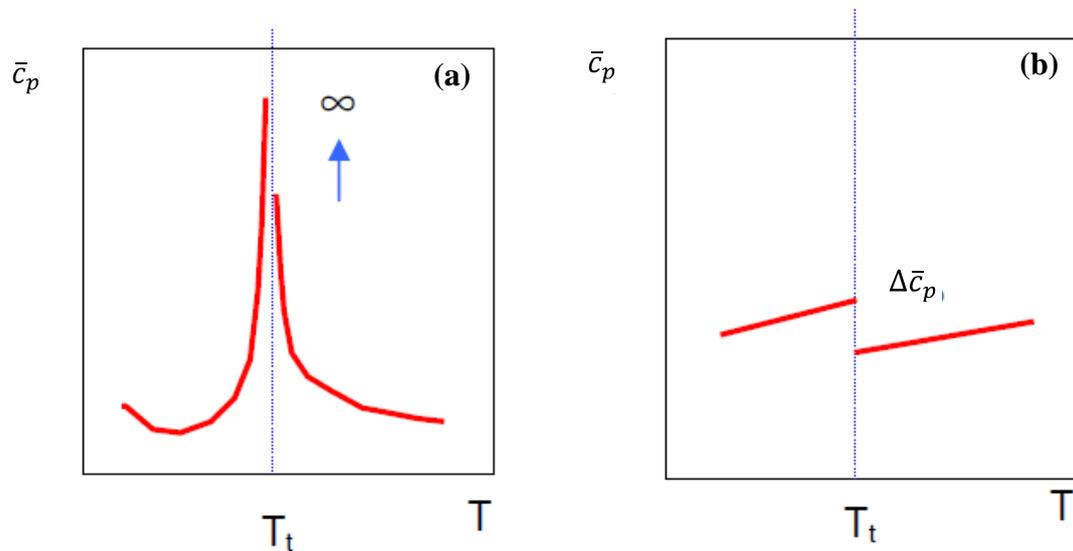


Fig. 1 - Transiciones de fase reflejadas en los estudios de calor específico en función de la temperatura, de (a) primer orden y (b) segundo orden.

Es posible obtener también la entropía absoluta del material mediante la integración desde temperatura cero hasta la temperatura final  $T_f$

$$S(T_F) = \int_0^{T_F} \frac{\partial Q}{T} = \int_0^{T_F} \frac{\partial Q}{dT} \frac{dT}{T} = \int_0^{T_F} C(T) \frac{dT}{T} \quad (5)$$

La capacidad calorífica debe ser cero a  $T = 0$  (siguiendo el modelo de Einstein) para que la integral no tienda a una entropía absoluta infinita, violando de esta manera la tercera ley de la termodinámica.

El modelo de Debye, sin embargo, describe adecuadamente el comportamiento de la capacidad calorífica cuando la temperatura tiende a cero.

El valor de la entropía del sistema nos proporciona información sobre el orden y el equilibrio del sistema en análisis. Se obtiene de manera aproximada como el cálculo del área bajo la curva  $\bar{c}_p$  vs  $T$ .

### 1.2.5 Medidas de efecto Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de alta resolución basada en el efecto de absorción y emisión resonante, por núcleos atómicos, de rayos  $\gamma$  libres de retroceso [66]. Se utiliza un núcleo radiactivo de una especie isotópica en el estado excitado de energía  $E_e$  que experimenta una transición al estado fundamental de energía  $E_f$  al producirse una emisión de un fotón  $\gamma$  con energía  $E_\gamma$ . Bajo ciertas condiciones este fotón emitido puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie que se encuentre en su estado fundamental, proceso conocido como absorción nuclear  $\gamma$  resonante. Una vez producida la absorción resonante  $\gamma$ , el núcleo permanece en el estado excitado  $E_e$  por un tiempo de vida media  $\tau$  y luego decae al estado fundamental

(este es el proceso conocido como fluorescencia) por emisión de un fotón  $\gamma$  o por una transición nuclear interna.

Debido a la pérdida de energía debido al retroceso, el proceso de absorción/emisión resonante de rayos  $\gamma$  no ocurre con frecuencia en átomos aislados. De manera que el efecto Mössbauer (EM) se explica bajo la consideración de que los átomos absorbentes o emisor forman parte de una red cristalina. Así la pérdida de energía por retroceso y el intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino.

Para observar el EM es preciso que la energía de excitación en el núcleo emisor sea igual a la del núcleo absorbente (ver Fig. 2). Si los entornos químicos del núcleo emisor y el absorbente son distintos, la resonancia puede destruirse, ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas en las que intervienen los núcleos. Esto ocurre debido a que los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados no sólo por los electrones del mismo átomo sino también por los cationes vecinos. Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares se le aplica a la fuente o al absorbente una velocidad adecuada, que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del fotón emitido de manera que se pueda establecer o destruir la condición de resonancia.

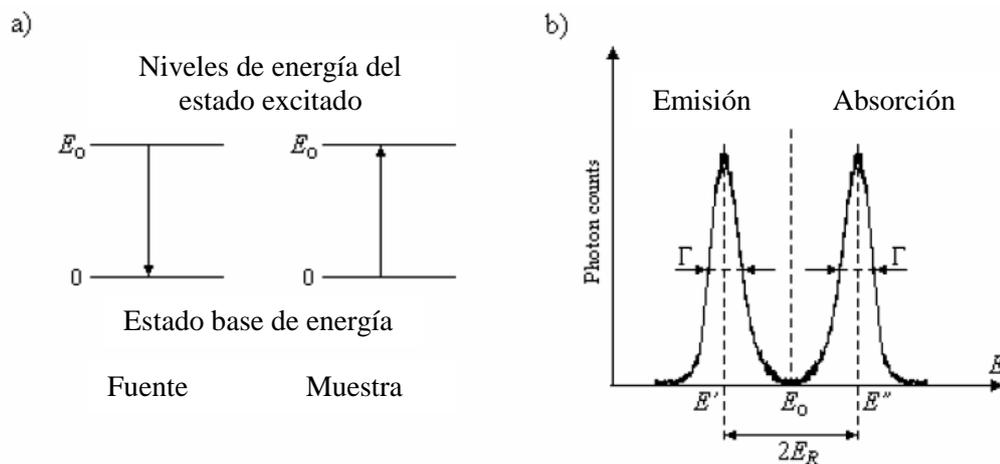


Fig. 2 - Absorción resonante a) Ocurre cuando las energías de transición de la fuente y la muestra son iguales, b) También es posible una compensación de diferencias de energías  $2E_R$  entre la línea de emisión y la línea de absorción.

El núcleo Mössbauer se encuentra cargado positivamente, posee un tamaño finito y un momento magnético. Este núcleo interactúa, por lo tanto, con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenece, son las llamadas interacciones hiperfinas. Dichas interacciones son las que se miden en espectroscopía Mössbauer y se clasifican en:

- Corrimiento isomérico: interacción electrostática entre los electrones que ocupan los orbitales  $s$  del átomo y la carga nuclear.

- Corrimiento cuadrupolar: interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear (ver Fig. 3).
- Campo hiperfino: interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo, conocida como interacción Zeeman nuclear (ver Fig. 4).

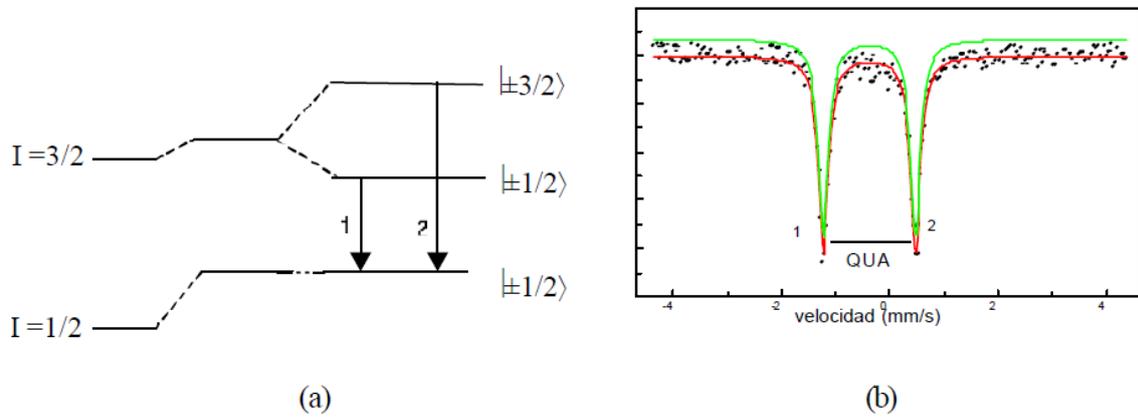


Fig. 3 - (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del  $^{57}\text{Fe}$  debido a la interacción cuadrupolar. (b) Espectro Mössbauer a temperatura ambiente mostrando el desdoblamiento cuadrupolar resultante en el absorbente.

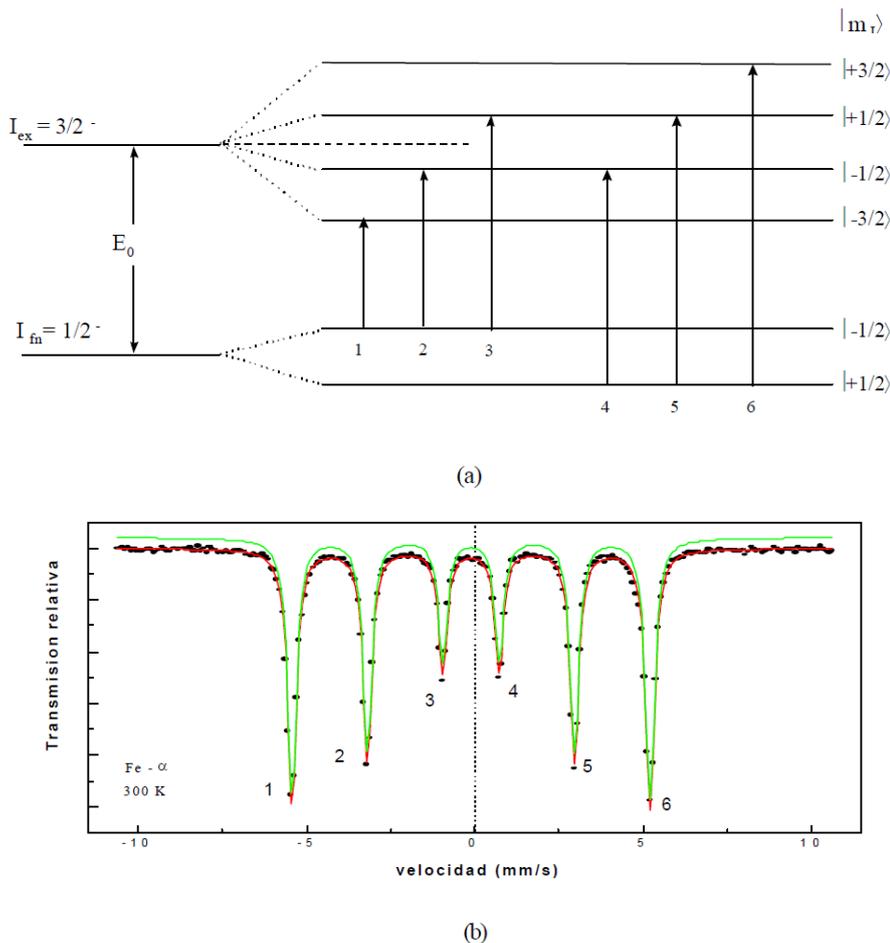


Fig. 4 - (a) Esquema de niveles de energía para la interacción magnética hiperfina. (b) Espectro Mössbauer de Fe- $\alpha$  a temperatura ambiente, mostrando el desdoblamiento magnético.

## Capítulo 2

### Base Teórica

En este capítulo se aborda de manera sucinta las teorías y desarrollos matemáticos que facilitaran el procesamiento de los datos experimentales. Con el objetivo de ayudar en la comprensión e interpretación de las propiedades del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , se han expuestos los principales conceptos y ecuaciones de ajuste aplicables a nuestras curvas experimentales. Consecuentemente, se condensa la información necesaria para realizar una completa caracterización Físico-Química, como por ejemplo: determinación del mecanismo de conducción, el momento magnético de los cationes implicados, determinación de la configuración electrónica del sistema, tipos de enlaces, etc.

#### 2.1 Estructura cristalina tipo pirocloro

La gran familia de óxidos denominados pirocloros tiene composición  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  y cristalizan en una estructura cúbica. La estructura posee cuatro sitios cristalográficos no equivalentes 16d, 16c, 48f y 8b (véase Tabla I). El sitio A (con radio iónico  $\sim 1\text{\AA}$ ) está generalmente ocupado por un elemento de tierra rara (trivalente) o un alcalino terreo (divalente) y se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. El resultado es un escalenoedro (cubo distorsionado), que contiene seis aniones equidistantes ( $\text{O}_{48f}$ ) a una distancia más corta que los aniones centrales ( $\text{O}_{8b}$ ). Entretanto, el sitio B (radio iónico  $\sim 0.6\text{\AA}$ ) está ocupado por un metal de transición y se encuentra coordinado con seis oxígenos ( $\text{O}_{48f}$ ) como vecinos más cercanos, formando un poliedro (octaedro distorsionado), donde los 6 aniones están situados a la misma distancia del catión central [67].

Tabla I. Datos de la estructura tipo pirocloro  $A_2B_2O_7$ 

Grupo Espacial $O_h^7 - Fd3m$		$A_2B_2O_{48f}O_{8b}$ ( $Z = 8$ celdas unitarias)			
Origen seleccionado en el sitio B					
Átomo	Sitio	x	y	z	
A	16d	0.5	0.5	0.5	$\bar{3}m - D_{3d}$
B	16c	0	0	0	$\bar{3}m - D_{3d}$
$O_{48f}$	48f	$x_{48f}$	0.125	0.125	mm
$O_{8b}$	8b	0.375	0.375	0.375	$\bar{4}3m$

Los sitios A y B forman parte de dos sub-redes tetraédricas entrelazadas. En la Fig. 5a se muestra solamente la posición de los átomos B en los vértices de los tetraedros. Mientras que en la Fig. 5b se muestran ambas subredes mutuamente entrelazadas, junto con la coordinación poliédrica  $BO_6$  (debido a los 6 oxígenos 48f) para el sitio B; para facilitar la interpretación se omitieron los átomos de oxígeno en el sitio 8b.

Los pirocloros sin vacantes en el sitio del  $O_{8b}$  pertenecen al grupo espacial  $Fd3m$  ( $O_h^7$ , No. 227, origen en 16c ) y poseen ocho moléculas por celda unidad ( $Z = 8$ ). En la Fig. 6 ejemplificamos esta situación usando sólo una molécula  $A_2B_2O_7$  dentro de la celda unidad, hemos omitido el  $O_{48f}$  para poder visualizar fácilmente los cationes A y B.

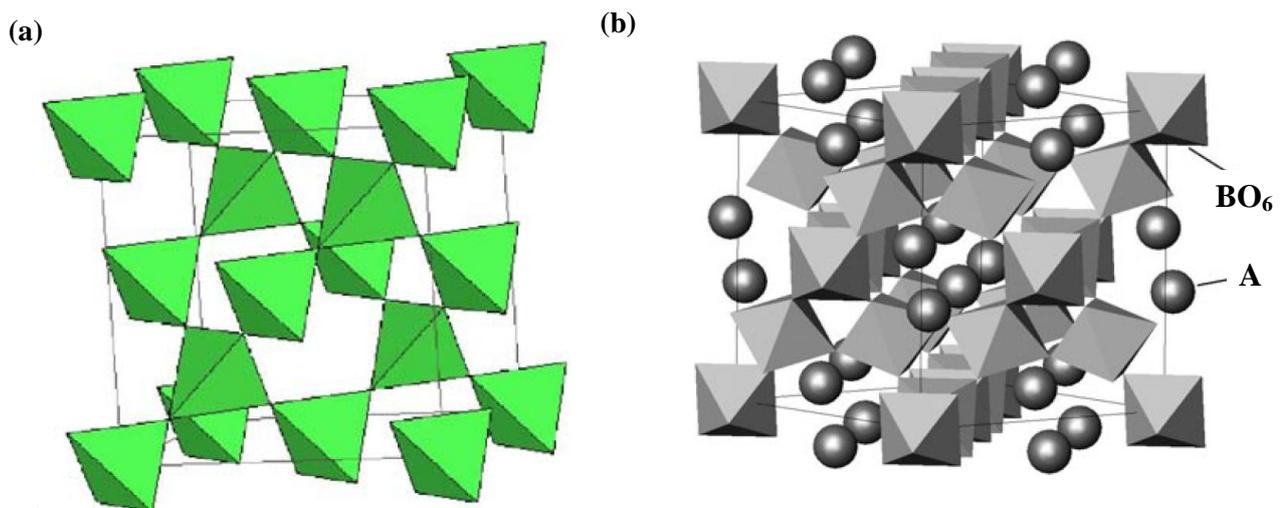


Fig. 5 - Celda unidad primitiva de la estructura pirocloro, exhibiendo (a) sub-red tetraédrica con los cationes en el vértice de cada tetraedro, (b) las dos sub-redes tetraédricas que componen la estructura pirocloro y que se entrelazan mutuamente.

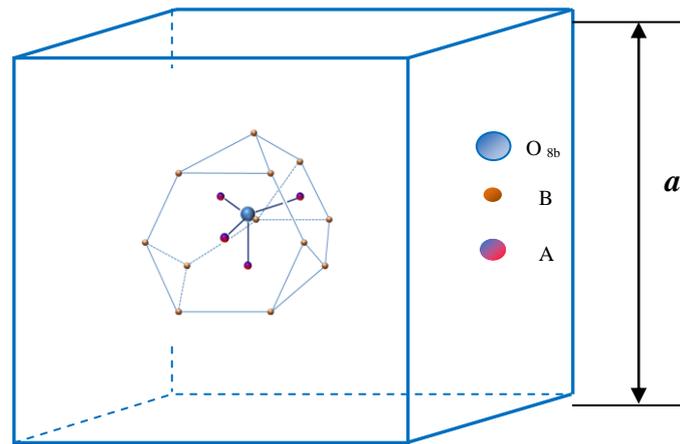


Fig. 6 - Representación esquemática de una de las ocho moléculas  $A_2B_2O_7$  que conforman la celda unidad cubica con parámetro de red  $a$ .

Una descripción alternativa surge si realizamos un corte de la estructura a lo largo del eje de simetría local  $\langle 111 \rangle$ . Como podemos observar en la Fig. 7, la estructura tipo pirocloro vista desde esta referencia, está constituida por planos de Kagomé desplazados sucesivamente a lo largo del plano perpendicular a la red de Kagomé e interconectados entre sí a través de los vértices de los tetraedros.

La posición relativa (sobre el plano de Kagomé) de los cationes A y B así como sus respectivas coordinaciones con los  $O_{48f}$ , se muestra en la Fig. 8. El oxígeno  $O_{8b}$  se encuentra situado a lo largo del eje perpendicular al plano de la Fig. 8 pero formando ángulos de enlace  $O_{8b}-A-O_{8b}$  diferentes de  $180^\circ$ .

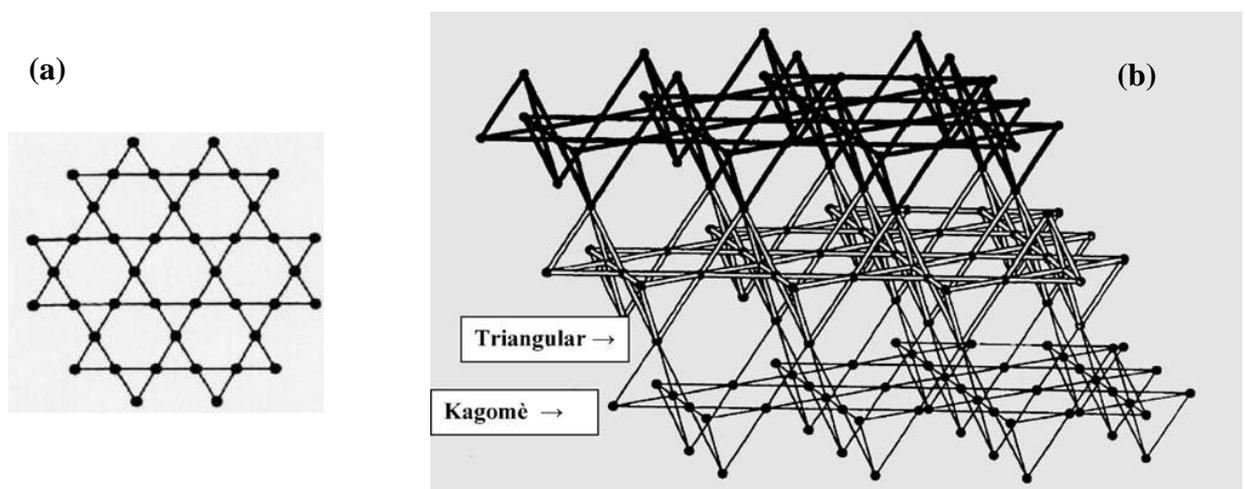


Fig. 7 - (a) Red de Kagomé, (b) estructura pirocloro constituida por planos de Kagomé desplazados.

Las coordenadas de todos los átomos A, B y  $O_{8b}$  son fijas, excepto la posición del  $O_{48f}$  [68], como se muestra en la Tabla I. Seleccionando adecuadamente el origen de coordenadas sobre el sitio 16c, podemos definir la posición relativa de los oxígenos 48f con respecto a los cationes A y B usando el parámetro posicional  $x_{48f}$ .

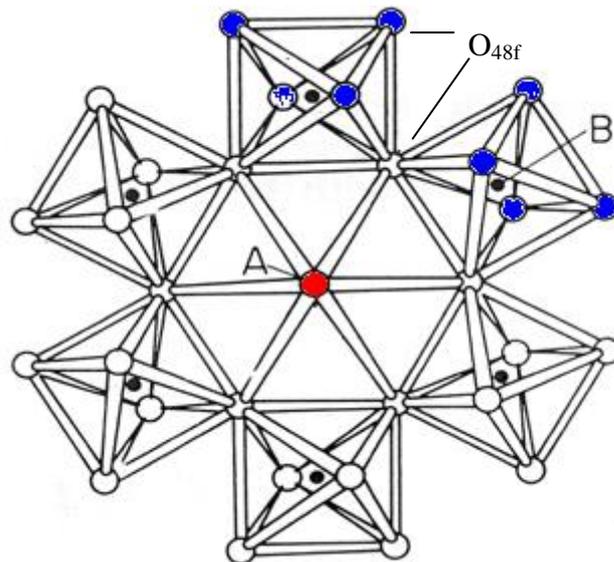


Fig. 8 - Posición relativa de los cationes A y B en la estructura pirocloro  $A_2B_2O_7$ , mostrando los oxígenos 48f vecinos más cercanos.

El parámetro posicional  $x_{48f}$  también da una medida simultánea del grado de distorsión que experimenta el cubo  $AO_8$  y el octaedro regular  $BO_6$  como resultado de una compresión o expansión a lo largo de sus ejes de simetría.

Cuando el octaedro regular ( $O_h$ ) se distorsiona formando un poliedro trigonal antiprismático el valor de  $x_{48f}$  aumenta. Esta simetría resulta de una contracción trigonal a lo largo de uno de los cuatro ejes de simetría  $C_3$ , produciendo un idéntico alargamiento a lo largo de los 3 ejes (x,y,z) de modo que la simetría se reduce a  $D_{3d}$  (ver Fig. 9).

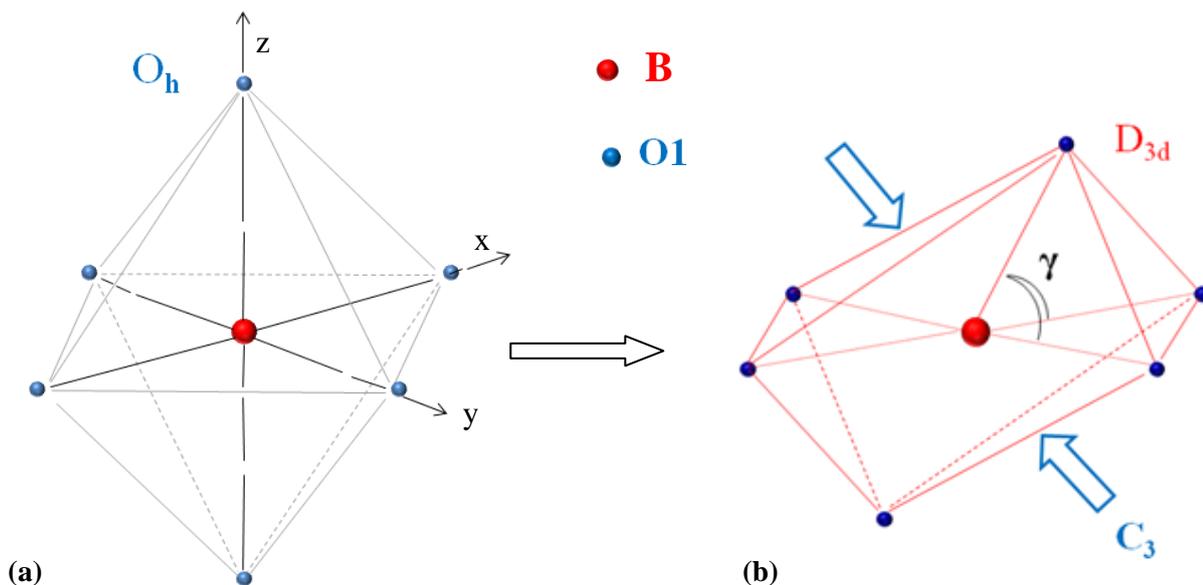


Fig. 9 - Poliedro 6-coordinado formado por el metal del sitio B y los 6 oxígenos  $O_{48f}$  equidistantes, exhibiendo (a) simetría  $O_h$  correspondiente a un octaedro regular y (b) simetría  $D_{3d}$  correspondiente a un poliedro trigonal antiprismático el cual es comprimido por uno los ejes de simetría  $C_3$ .

Un valor  $x_{48f} = 0.3125$  se corresponde con una coordinación octaédrica regular para el sitio B; en contraste, un valor de  $x_{48f} = 0.375$  se corresponde con cubos regulares  $(AO_8)^{n-}$  alrededor del sitio A [68]. Como se puede inferir el aumento de la distorsión de un determinado sitio contribuye a un aumento de la simetría regular del otro.

Muchos autores hacen referencia a estos poliedros 6-coordinados y 8-coordinados en la estructura pirocloro como poliedros octaédricos y cúbicos, respectivamente. Sin embargo, esto no es correcto debido a que el grupo espacial requiere que estos dos poliedros presenten simetría  $D_{3d}$ . Por consiguiente no forman ni un octaedro ni un cubo, sino un poliedro trigonal antiprismático y un escalenoedro, respectivamente. En breves palabras, las condiciones para la existencia de perfectos poliedros (cúbico y octaédrico) no se satisface simultáneamente en un pirocloro [67].

El parámetro que define la distorsión octaédrica se define como  $\Theta = d_{B-O(z)}/d_{B-O(x,y)}$ , donde  $d_{B-O(z)}$  y  $d_{B-O(x,y)}$  son las distancias de enlace B-O<sub>48f</sub> a lo largo del eje z y en el plano xy respectivamente [69]. Por lo que, el grado de distorsión debido a la simetría  $D_{3d}$  puede ser calculado a través de la expresión  $\Theta = \sin \gamma$ , siendo  $\gamma$  el ángulo de enlace identificado en la Fig. 9b. Esta no es una distorsión Jahn-Teller (JT) [70], donde las distancias de los enlaces sobre el eje z por donde se produce el alargamiento o la compresión, es diferente de las distancias en el plano perpendicular a z. En su lugar, tenemos un octaedro distorsionado con idénticas longitudes de enlace B-O<sub>48f</sub>. Consecuentemente, los efectos sobre la configuración electrónica del metal B debido a esta distorsión son diferentes a los observados en una distorsión JT.

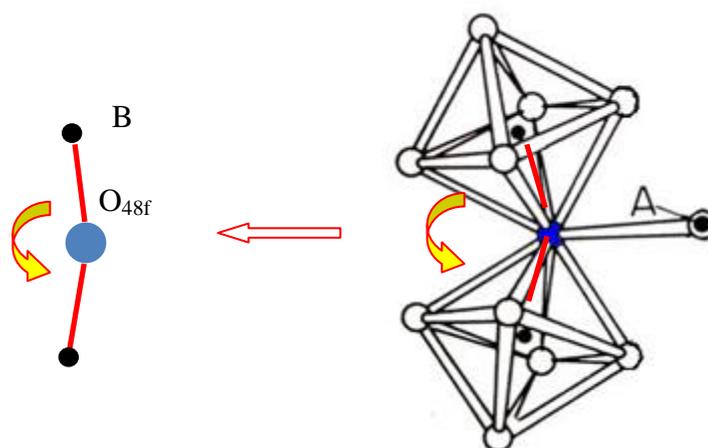


Fig. 10 - Ángulo de enlace O<sub>48f</sub>-B-O<sub>48f</sub> de la estructura pirocloro.

Por otra parte, en esta estructura los poliedros BO<sub>6</sub> están unidos a través de oxígenos O<sub>48f</sub> formando un ángulo B-O<sub>48f</sub>-B como muestra la Fig. 10. El aumento del radio iónico del catión A tiene asociado un desplazamiento del O<sub>48f</sub> en la dirección perpendicular al ángulo de enlace, lo

que conlleva un aumento del ángulo B-O<sub>48f</sub>-B como se indica en la Fig. 10. Todos estos efectos inducen cambios importantes en las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales [71].

## 2.2 Estructura magnética de los pirocloros

Como se describió en la sección anterior, en los pirocloros los cationes A y B forman dos subredes tetraédricas independientes que se encuentran entrelazadas. Cuando alguno de estos sitios es ocupado por una especie magnética, nos encontramos en presencia de un sistema que presenta frustración magnética debido a la geometría.

Frustración magnética es el término aplicado a la situación en la que una gran fracción de sitios magnéticos en una red, está sujeta a un número de interacciones antiferromagnéticas que no se satisfacen simultáneamente, provocando la incapacidad del sistema para evolucionar hacia un único estado base. Decimos entonces que se trata de un sistema frustrado y altamente degenerado ya que existen infinitos estados de energía diferentes, aunque muy próximos en energía, hacia donde el sistema puede evolucionar aleatoriamente. Cuando la frustración proviene exclusivamente debida a la geometría de la red, se le denomina frustración geométrica [72].

El ejemplo más simple para una red de espín geoméricamente frustrada es la formada por un triángulo equilátero, tal configuración es ejemplificada en la Fig. 11 donde se describen seis estados energéticamente degenerados. Esta situación se puede expresar teóricamente a partir del hamiltoniano  $H_{ex}$  que describe la interacción entre un sistema de  $i$  momentos y se puede escribir como un producto escalar de los operadores de espín

$$H_{ex} = -2(J_{12}S_1S_2 + J_{13}S_1S_3 + \dots + J_{32}S_3S_2) \quad (6)$$

donde  $J_{12}$  es la integral de intercambio que se establece entre  $S_1$  y  $S_2$ , siendo  $S_i$  la magnitud del espín  $i$ . De manera que la energía se minimiza cuando los espines se encuentran colineales (paralelos o antiparalelos). Bajo la condición de que todos los  $J_{ij}$  sean negativos (lo cual favorece la correlación antiferromagnética) y que  $J_{ij}$  es igual para todos los pares de vecinos más cercanos, es evidente que sólo dos de los tres espines se pueden satisfacer simultáneamente; es decir, el sistema es geoméricamente frustrado. Esta estructura triangular posee un alto grado de degeneración ya que se pueden obtener diferentes configuraciones de espines con energía total del sistema muy próxima entre sí.

Otro ejemplo ilustrativo de frustración magnética elevada corresponde a la red de Kagomé mencionada anteriormente (ver Fig. 7a). La intensa frustración de esta red fue demostrada experimentalmente en SrCr<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>19</sub> por X.Obradors y colaboradores [73, 74].

La frustración no se limita a dos dimensiones ya que un tetraedro, es un poliedro compuesto de cuatro triángulos equiláteros y es también geoméricamente frustrado como se muestra en la Fig. 12. Sólo dos de las cuatro equivalentes interacciones, entre los vecinos más cercanos, pueden ser satisfechas simultáneamente.

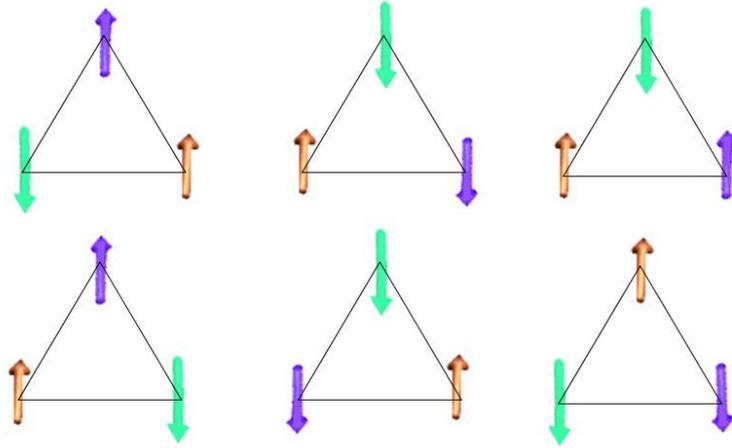


Fig. 11 - Seis configuraciones de espines idénticamente frustrados, en una red de triángulos equiláteros.

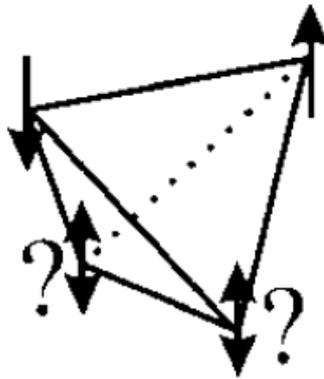


Fig. 12 - Tetraedro con espines en los vértices, geoméricamente frustrado.

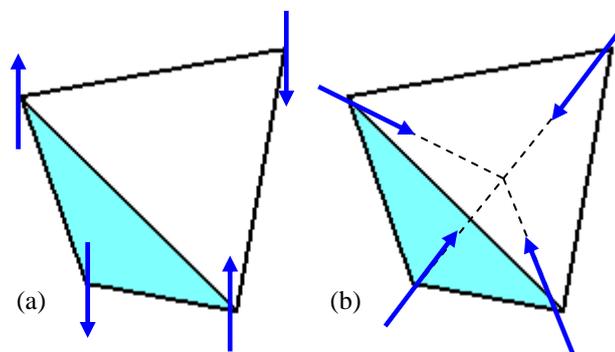


Fig. 13 - Configuraciones ordenadas de espines en un tetraedro (a) antiferromagnética, (b) Uniaxial  $\langle 111 \rangle$

Dos posibles configuraciones de espín “antiferromagnéticas” (o donde la sumatoria de los vectores es igual a cero) se pueden obtener con un estado de mínima energía, en una simetría tetraédrica: i) cuando cada tetraedro separadamente posee dos pares de espines antiparalelos asumiendo anisotropía total, ver Fig. 13a, ii) o alternatively una configuración de espines no-coloniales, orientados uniaxialmente a  $109^\circ$  como se muestra en la Fig. 13b. En esta configuración existe un eje de fácil magnetización apuntando en las direcciones  $\langle 111 \rangle$  hacia el centro del tetraedro. Consecuentemente, puede existir un estado antiferromagnético diferente (único) que consiste en dos tetraedros alternados, los cuales poseen espines orientados en la dirección  $\langle 111 \rangle$  y en sentido opuesto como muestra la Fig. 14. Pero evidentemente, un arreglo de espines de este tipo que conduzca a una única dirección anisotrópica requiere un eje cristalino único dentro de la estructura, el cuál es poco probable en la mayoría de los materiales.

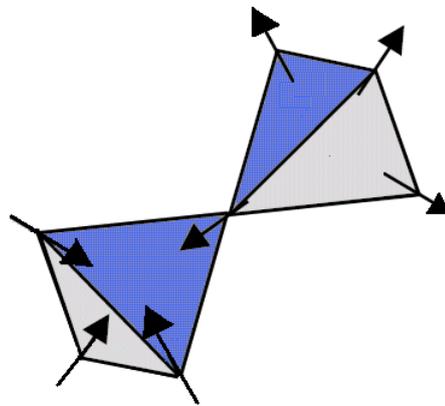


Fig. 14 - Tetraedros alternados con configuración de espín “antiferromagnética”.

Un caso de frustración geométrica interesante ocurre en la estructura tipo pirocloro donde los iones magnéticos forman una geometría tetraédrica 3-dimensional. Estos materiales no presentan una transición hacia un estado magnético ordenado de largo alcance. Microscópicamente, cuando disminuimos la temperatura los espines se “congelan” (se bloquean) siguiendo un patrón completamente aleatorio, esta configuración recibe el nombre de vidrio de espín [36, 72, 75]. Existe una temperatura crítica  $T_G$  por debajo de la cual se alcanza el estado congelado desordenado desde un estado fluctuante paramagnético. Consecuentemente, es de esperar que un gran número de ciclos térmicos conduzca a diferentes estados congelados separados por una diferencia energética infinitesimal. De manera que, la estructura pirocloro posee un grado infinito de degeneración. A pesar de no evolucionar hacia un estado con orden magnético de largo alcance, el estado básico se puede alcanzar bajo condiciones donde ocurre histéresis magnética u orden AFM de corto alcance.

Por ejemplo, una cierta cantidad de espines pueden estar experimentando orden de corto alcance. Esta situación ocurre en el pirocloro  $\text{CsNiCrF}_6$ , donde no fue observada orden magnética de largo alcance a ninguna temperatura, entretanto las medidas de difracción de neutrones en monocristales muestran una dispersión magnética difusa [76]. Los resultados experimentales indican la presencia de orden antiferromagnético solamente a escala de los vecinos más próximos (ver Fig. 15). Sin embargo, el estado vidrio de espín predomina a escala macroscópica.

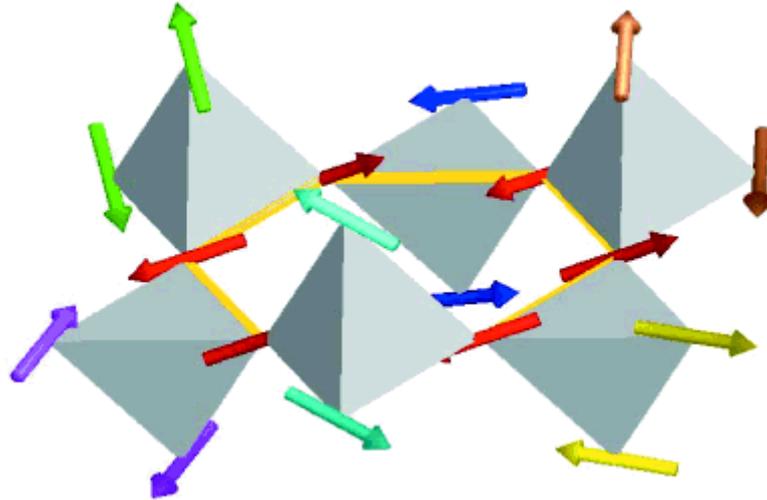


Fig. 15 - . Estructura tridimensional magnéticamente frustrada debido a la geometría tetraédrica, con orden antiferromagnético solamente a escala de los vecinos más próximos. Estado macroscópico de vidrio de espín.

Existen otras configuraciones que pueden estar presentes en sistemas frustrados con estructura tipo pirocloro, incluso dentro de un estado vidrio de espín, pero que son menos comunes. Estas configuraciones son conocidas como: líquido de espín, hielo de espín (*spin ice*, en inglés) y paramagnetismo cooperativo.

Una configuración en la que todos los tetraedros se encuentran, por separado, en un estado de mínima energía puede ser obtenida para el caso en que en cada tetraedro tiene dos pares de espines antiparalelos. Sin embargo esta situación no conduce a una correlación entre los tetraedros. Este tipo de configuración se conoce como “paramagnetismo cooperativo” y está presente en algunos pirocloros como por ejemplo en  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [77]. La inclusión del término paramagnético implica que en dicho sistema las fluctuaciones de espín persisten en todas las temperaturas. Estas ideas han sido probadas teóricamente en muchos niveles de dimensionalidad, resultando en consenso general que los pirocloros no soportan interacciones antiferromagnéticas estáticas de largo alcance por encima de 0 K [78-81].

Los sistemas líquidos de espín difieren de un vidrio de espín en que no poseen una temperatura de congelamiento de los espines  $T_G$ . Es decir, una gran parte de los espines continúan fluctuando aún a bajas temperaturas. Este fenómeno ha sido encontrado en los pirocloros  $Tb_2Ti_2O_7$  y  $Tb_2Sn_2O_7$  [35, 82, 83].

La configuración espín *ice* está presente en pirocloros como  $Dy_2Ti_2O_7$ ,  $Ho_2Ti_2O_7$ ,  $Ho_2Sn_2O_7$  [39, 82, 84-86]. En estos compuestos los momentos localizados se ordenan de manera similar a los protones de la molécula de  $H_2O$  congelada o hielo, donde dos espines están apuntando hacia dentro y dos hacia fuera como se muestra en la Fig. 16, esto es a causa de las interacciones entre los iones vecinos. La naturaleza local del fuerte campo cristalino, visto desde dentro y fuera del tetraedro, fuerza a que existan interacciones ferromagnéticas entre los espines de un sistema espín *ice* [87, 88].

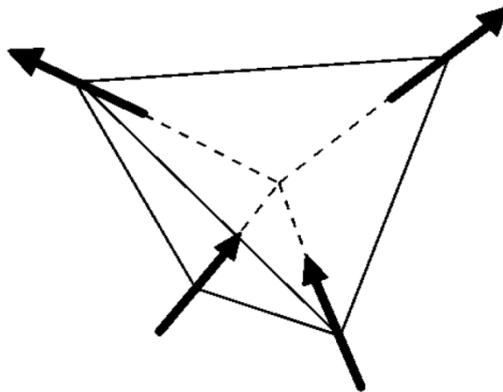


Fig. 16 - Configuración de espines en un estado espín *ice*.

La infinita degeneración de todas estas configuraciones puede ser perturbada por los siguientes factores: i) interacción fuerte anómala entre vecinos más cercanos, o interacciones más allá de los vecinos más cercanos, ii) fluctuaciones cuánticas y térmicas, iii) defectos en la red, iv) influencia de un campo magnético externo, etc. La influencia de estos factores, en la mayoría de los casos, no resulta en un verdadero ordenamiento magnético de largo alcance.

Existen algunas características experimentales, comunes en los vidrios de espín, que sirven para identificarlos:

- i) La característica más común y simple de identificar es la divergencia que experimentan las curvas de susceptibilidad-dc magnética por debajo de  $T_G$  cuando han sido medidas en régimen ZFC y FC (Fig. 17a).
- ii) La parte real e imaginaria de la susceptibilidad-ac exhiben una fuerte dependencia con la frecuencia del campo magnético aplicado en la temperatura  $T_G$  (Fig. 17b y Fig. 18).
- iii) Existe una contribución electrónica al calor específico que se traduce en una dependencia lineal con la temperatura y la ausencia de anomalías o saltos, etc.

- iv) Disminución abrupta de las fluctuaciones del espín por debajo de la temperatura de congelación. Cuando se realizan mediciones de dispersión inelástica de neutrones, relajación del muon de espín o alguna otra técnica experimental sensible a la dinámica del espín es posible obtener una confirmación del estado vidrio de espín.
- v) Ausencia de orden de largo alcance. Se puede comprobar a través de difracción de neutrones o simplemente de las curvas de magnetización isotérmica  $M(H)$ .

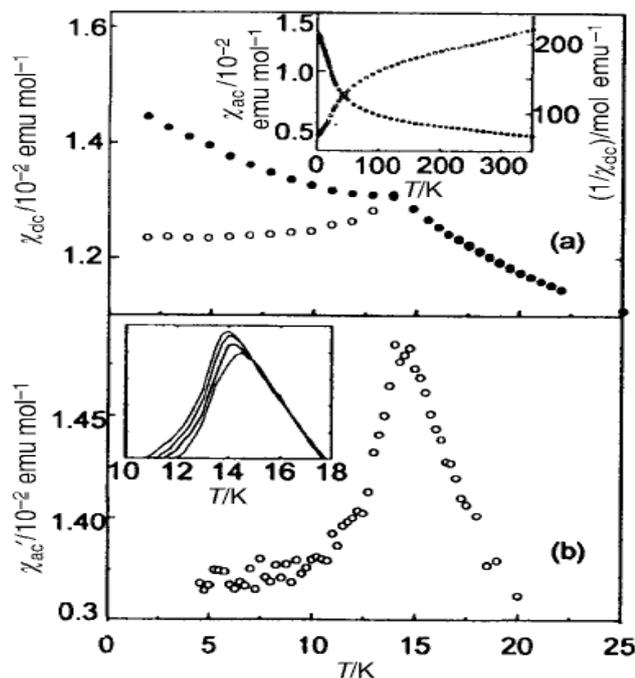


Fig. 17 - Curvas de susceptibilidad (a) dc y (b) ac, típicas de un sistema magnético frustrado, que presenta un estado vidrio de espín. Tomado de la referencia [72].

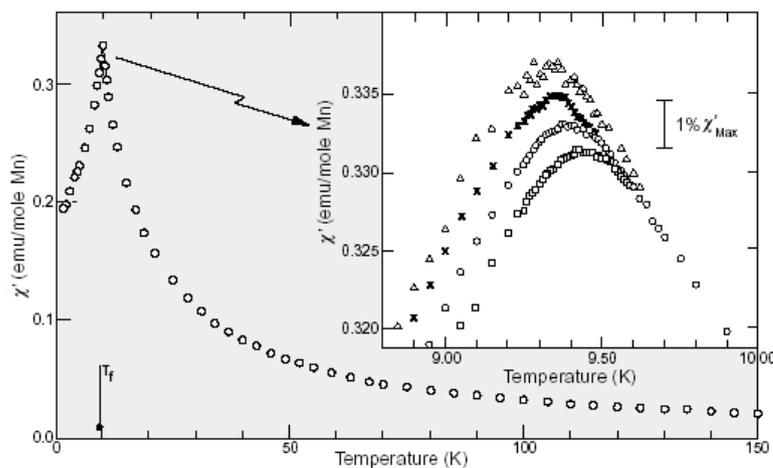


Fig. 18 – Susceptibilidad-ac típica de un sistema vidrio de espín, mostrando un pico en la temperatura  $T_g$  y su dependencia con la frecuencia desde 2.6 Hz (triángulos) hasta 1.33 kHz (cuadrados). Tomado de la referencia [89].

En general, la divergencia en las curvas de susceptibilidad-dc ZFC y FC, junto con la ausencia de histéresis magnética por debajo de  $T_G$  (en primera aproximación) y un pico dependiente de la frecuencia en las medidas de susceptibilidad-ac, es suficiente para identificar a un sistema frustrado vidrio de espín. Medidas más específicas aportan información sobre la estructura magnética a nivel microscópico y pueden revelar si existe algún tipo de orden de corto alcance tipo hielo de espín, líquido de espín, etc.

### 2.3 Transiciones Metal-Aislante

La resistividad de un metal viene determinada por la estructura electrónica de los átomos constituyentes. Los átomos que pierden sus electrones en las capas más externas originan una red periódica de iones positivos. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos puntos a lo largo del material, el movimiento de electrones está limitado por los procesos de dispersión inelástica con los modos de vibración fonónicos; los cuales introducen la dependencia con la temperatura de la resistividad. También existe una contribución a la dispersión inelástica asociada a las imperfecciones de la red que determina el límite inferior a la resistividad, ya que este proceso es independiente de la temperatura.

Sin ninguna duda la realidad es mucho más compleja y el modelo descrito no permite interpretar una transición Metal-Aislante (MA) en función de la temperatura. La primera explicación para este comportamiento fue propuesta por N.F. Mott [90] al considerar la interacción de Coulomb entre los electrones de conducción y los protones de los átomos.

Esto se puede entender considerando un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia. El electrón y el hueco se atraen mutuamente con un potencial de Coulomb que viene dado por la siguiente expresión

$$U(r) = -\left(\frac{e^2}{r}\right) \exp(-K_s r) \quad (7)$$

donde  $K_s^2 \sim n_0/a_0$ , siendo  $n_0$  la concentración de electrones en los orbitales atómicos y  $a_0$  el radio de la primera órbita de Bohr en el átomo de hidrogeno. El término exponencial representa el apantallamiento sobre los electrones de conducción del potencial de Coulomb.

Para altos valores de  $n_0$ ,  $K_s^2$  aumenta y por consiguiente no se establecen interacciones fuertes entre los electrones de conducción, consecuentemente la tendencia es a observar un carácter metálico. La fase metálica se puede explicar en términos de un modelo de electrones independientes. Sin embargo la fase aislante se caracteriza por el predominio de una fuerte correlación electrónica. Estos mecanismos proveen una contribución a la resistividad que se puede resumir en los siguientes modelos:

- (a) Modelo convencional de activación térmica o también conocido como Ley de Arrhenius

$$\frac{\rho(T)}{\rho_o} \propto \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (8)$$

donde  $\Delta$  representa el gap de energía apropiado para definir procesos de activación térmica.

- (b) Mecanismo de salto variable, en inglés *Variable Range Hopping* (VRH)

$$\frac{\rho(T)}{\rho_o} \propto \exp\left(\frac{T_{vh}}{T}\right)^{1/n} \quad \text{donde} \quad \frac{1}{n} = \frac{m+1}{m+D+1} \quad (9)$$

La temperatura característica  $T_{vh}$  viene dada por la siguiente expresión

$$T_{vh} = \frac{2.1}{k_B g(E_F) a^3} \quad (10)$$

donde  $g(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de energía de Fermi,  $a$  es el radio que define la localización de los estados cercanos al nivel de Fermi. La constante  $D$  representa la dimensionalidad del proceso de conducción y  $m$  describe la dependencia en energía de la densidad de estados  $g(E_F) \sim (E - E_F)^m$  en la vecindad del nivel de Fermi.

Para una densidad de estados independiente de la temperatura  $m = 0$ .

La ecuación (9) conduce al modelo Mott-Davis-VRH cuando  $n = 3$  caso bidimensional y  $n = 4$  caso tridimensional [91].

- (c) Si ocurre un gap de Coulomb debido al mecanismo Efros-Shklovskii (ES)  $n = 2$  y  $T_{vh} = T_{ES}$  y su valor viene dado por la siguiente expresión

$$T_{ES} = \frac{2.8e^2}{4\pi\epsilon_0 k \xi k_B} \quad (11)$$

donde  $\xi$  es la longitud de localización,  $e$  es la carga del electrón y  $k$  es la constante dieléctrica. Esta expresión es obtenida considerando que la densidad de estados cerca del nivel de Fermi puede ser reducida debido a las interacciones de Coulomb.

El resultado más importante de la teoría ES es que introduce el *gap de Coulomb*  $\Delta_C$  para la transición de un electrón desde la banda de valencia en el nivel de Fermi hacia la banda de conducción y lo contrario [92].

El gap de coulomb está relacionado con  $T_{ES}$  a través de la siguiente expresión

$$\Delta_C \approx k_B T_{ES} / 10 \quad (12)$$

Si el mecanismo de conducción tiene lugar en un medio fuertemente no homogéneo donde la conductividad varía localmente entonces,  $\rho_o$  puede escribirse como

$$\rho_o = C \left(\frac{T_{vh}}{T}\right)^{(v-2)/4} \quad (13)$$

donde  $C$  es una constante y  $v$  es un índice de correlación el cual depende de la dimensionalidad. Para un sistema tridimensional  $v = 0.82 - 0.94$  y para uno bidimensional  $v = 1.34 - 1.36$  [93].

Los mecanismos VRH proveen un mejor ajuste de las curvas de resistividad para compuestos no metálicos, donde existen fuertes interacciones de Coulomb.

## 2.4 Ley de Curie-Weiss aplicada a compuestos

Toda partícula cargada posee un momento angular el cual tiene asociado un momento magnético. Los momentos magnéticos de los electrones que componen los átomos de un material paramagnético, interactúan débilmente entre sí y por lo tanto su comportamiento puede describirse de forma independiente. Estos momentos se orientan al azar, resultando en su mutua anulación  $\langle Sz \rangle = 0$ , cuando no existe campo magnético externo aplicado.

En presencia de campo magnético externo ocurre una degeneración entre niveles de energía magnéticos de distinta proyección  $Sz$  (Efecto Zeeman). Los estados que alinean el momento magnético con el campo ( $M_s = -S$ ) se tornan más estables y por tanto más poblados cuanto mayor es el campo aplicado, de aquí que aparece la magnetización.

Por otra parte la diferencia de población entre estados, y por tanto la magnetización, disminuye cuando aumenta la temperatura, debido a la actividad térmica donde existe una tendencia al desorden.

De manera que la cantidad de momentos magnéticos orientados en la dirección del campo depende de la intensidad de campo aplicado y la temperatura. La ley de Curie describe este comportamiento ya que relaciona la magnetización de un determinado material con el campo magnético aplicado y la temperatura.

Los materiales magnéticos (ferro o antiferro) se transforman en paramagnéticos a temperaturas por encima de una temperatura crítica, llamada temperatura de Curie ( $T_C$ ) o temperatura de Néel ( $T_N$ ) respectivamente y satisfacen la ley de Curie.

Esta ley expresa el cociente entre la energía máxima de un dipolo situado en un campo magnético y la energía térmica característica:

$$M = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{k_B T} M_s \quad (14)$$

donde,

$M$  : Magnetización por unidad de volumen [ $\text{emu}/\text{cm}^3$ ]

$M_s$ : Magnetización de saturación [ $\text{emu}/\text{cm}^3$ ]

$\mu_{fu}$  : Momento magnético efectivo por celda unitaria [ $\mu_B$ ]

$H$  : Campo magnético aplicado [Oe]

$T$ : Temperatura [K]

$k_B$  : Constante de Boltzmann [ $\text{erg K}^{-1}$ ]

La magnetización de saturación es el momento magnético por unidad de volumen que posee un material cuando todos los momentos permanentes de sus átomos o moléculas se encuentran alineados con el campo magnético aplicado. Este valor viene dado por el producto del número de moléculas o celdas unitarias por unidad de volumen  $N$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] y el momento magnético  $\mu_{fu}$  de cada molécula:

$$M_s = N\mu_{fu} \quad (15)$$

El número de moléculas por unidad de volumen se puede determinar a partir de la masa molar del compuesto  $M_r$  [g / mol], la densidad del material  $\rho$  [g /  $\text{cm}^3$ ] y el número de Avogadro  $N_A$  [ $\text{mol}^{-1}$ ]:

$$N = \rho \frac{N_A}{M_r} \quad (16)$$

La susceptibilidad volumétrica, es un número adimensional que relaciona la magnetización de un material y el campo magnético aplicado  $\chi_V = \frac{M}{H}$ , de manera que podemos transformar la ecuación en:

$$\chi_V = \frac{M}{H} = \frac{1}{3} \frac{\mu_{fu}}{k_B T} M_s \quad (17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (15) y (16) en la ecuación (17), obtenemos

$$\chi_V = \frac{1}{3} \frac{\mu_{fu}}{k_B T} \rho \frac{N_A}{M_r} (\mu_{fu}) \quad (18)$$

Multiplicando la susceptibilidad volumétrica ( $\chi_V$ ) por el volumen molar ( $V_M = V/n$ ), obtenemos la susceptibilidad molar ( $\chi_M$ )

$$\chi_V \cdot V_M = \frac{1}{3} \frac{\mu_{fu}^2}{k_B T} \rho \frac{N_A}{M_r} \cdot V_M \quad \Rightarrow \quad \chi_M = \frac{1}{3} \frac{\mu_{fu}^2}{k_B T} \rho \frac{N_A V}{M_r n},$$

donde  $n$  es el número de moles y viene dado por la relación entre la masa  $m$  del compuesto y la masa molar  $n = \frac{m}{M_r}$ , de manera que se obtiene:

$$\chi_M = \frac{1}{3} \frac{\mu_{fu}^2}{k_B T} \frac{m}{V} \frac{N_A}{M_r} \cdot \frac{V}{m/M_r} \quad \Rightarrow \quad \chi_M = \frac{1}{3} \frac{N_A}{k_B T} \mu_{fu}^2$$

Finalmente podemos definir la constante de Curie  $C$  [Kemu/mol] como

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{3} \frac{N_A}{k_B} \mu_{fu}^2 \quad (19)$$

Una mejor aproximación al comportamiento de muchos sistemas reales se obtiene a partir de una modificación de la ley de Curie, que establece

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta_W} \Rightarrow C = \frac{1}{3} \frac{N_A}{k_B} \mu_{fu}^2 \quad (20)$$

donde  $\theta_W$  es la temperatura de Weiss característica de cada material. Luego, utilizando la ecuación de Curie-Weiss podemos ajustar las curvas experimentales de susceptibilidad-dc, obtenidas en el SQUID, donde la constante de Curie es un parámetro de ajuste. La constante de Weiss se obtiene de la extrapolación de la curva inversa de la susceptibilidad-dc.

Luego utilizando el valor de la constante de Curie, podemos obtener el momento magnético por fórmula unitaria despejando la ecuación (20):

$$\mu_{fu} = \sqrt{C} \sqrt{\frac{3k_B}{N_A}} \quad (21)$$

Como deseamos obtener  $\mu_{fu}$  en términos de unidad cuántica del momento magnético, llamada magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ), entonces multiplicaremos y dividiremos la ecuación (21) por  $\mu_B$ , de manera que:

$$\mu_{fu} = \sqrt{C} \sqrt{\frac{3k_B}{N_A}} \cdot \frac{\mu_B}{\mu_B} \equiv \mu_{fu} = \sqrt{C} \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} (\mu_B)$$

El término  $\sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}}$  es constante y podemos calcularlo utilizando los valores de las constantes físicas expresadas en sistema gaussiano de unidades  $k_B = 1.3807 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ ,  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe}$  y  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.3807 \times 10^{-16}}{6.022 \times 10^{23} (0.9274 \times 10^{-20})^2}} = 2.828 \sqrt{\frac{\text{erg mol}}{\text{K}}}$$

de manera que podemos obtener el valor del momento magnético por fórmula unitaria en unidades de ( $\mu_B$ ) como

$$\mu_{fu} = 2.828 \sqrt{C} (\mu_B) \quad (22)$$

Es importante resaltar que cuando existe una molécula con diferentes especies magnéticas (A,B,C) o varios átomos de la misma especie por molécula, y queremos obtener el momento magnético de cada una de las especies, la ley de Curie se plantea como la sumatoria de las magnetizaciones de cada una de las especies

$$M_T = M_A + M_B + M_C + \dots$$

$$M_T = \frac{1}{3} \frac{\mu_A H}{k_B T} n_A \mu_A + \frac{1}{3} \frac{\mu_B H}{k_B T} n_B \mu_B + \frac{1}{3} \frac{\mu_C H}{k_B T} n_C \mu_C + \dots$$

$$M_T = \frac{1}{3} \frac{H}{k_B T} n_A \mu_A^2 + \frac{1}{3} \frac{H}{k_B T} n_B \mu_B^2 + \frac{1}{3} \frac{H}{k_B T} n_C \mu_C^2 + \dots, \text{ sabiendo que } n_A = n \#_A$$

$$M_T = \frac{1}{3} \frac{Hn}{k_B T} (\#_A \mu_A^2 + \#_B \mu_B^2 + \#_C \mu_C^2 + \dots)$$

donde  $n_A$  : número de átomos de la especie A por unidad de volumen  
 $n$  : Número de moléculas por unidad de volumen  
 $\#_A$ : Número de átomos de la especie A por formula unitaria

Procediendo de manera similar al caso anterior podemos concluir que en una molécula con diferentes especies magnéticas (A, B, C), el momento magnético por formula unitaria ( $\mu_{fu}$ ) se describe como una sumatoria cuadrática de cada uno de los momentos de cada especie [94]

$$\mu_{fu}^2 = \#_A \mu_A^2 + \#_B \mu_B^2 + \#_C \mu_C^2 + \dots \quad (23)$$

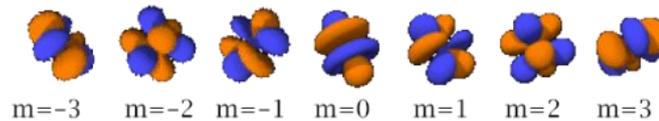
## 2.5 Niveles de energía del europio

El europio (Eu) es un elemento de la tabla periódica que pertenece al grupo de las tierras raras y consta de 63 electrones. Cuando se encuentra con valencia 3+ presenta una configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^6$ . Los números cuánticos que representan la última camada  $4f^6$  son

Numero cuántico principal  $n = 4$

Numero cuántico acimutal (momento angular)  $l = 3$

Numero cuántico magnético (proyección de momento angular)  $-l < m_l < l$



Proyección numero cuántico de spin  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Los seis electrones que ocupan esta última capa pueden estar distribuidos, formando diferentes configuraciones en los 7 orbitales  $f$ . Estas configuraciones tienen diferentes energías según su distribución electrónica y se clasifican según el término símbolo.

En la mecánica cuántica, el término símbolo es una descripción abreviada de los números cuánticos del momento angular en un átomo multi-electrón. Está relacionado con el nivel de energía de una determinada configuración de electrones. Se asume que existe acoplamiento espín-orbita.

El acoplamiento espín-órbita describe la débil interacción magnética, o de acoplamiento, del espín de la partícula y el movimiento orbital de la misma, por ejemplo, el espín del electrón y su movimiento alrededor de un núcleo atómico. Uno de sus efectos es separar la energía de los estados internos del átomo, por ejemplo, espines paralelos y antiparalelos, que de otra forma serían estados idénticos en energía. Esta interacción es responsable de muchos de los detalles de la estructura atómica.

El símbolo del estado base es previsto por las reglas de Hund [70]. Este término símbolo se construye siguiendo los números cuánticos del momento de espín  $S$ , del momento angular  $L$  y

del momento angular total  $J$  que clasifiquen el estado  $(2S+1)L_J$  (donde  $L$  se escribe en notación espectroscópica).

A continuación vamos a verificar la distribución electrónica del estado base y los diferentes estados excitados para el  $\text{Eu}^{3+}$ . Siguiendo las reglas de Hund y el principio de exclusión de Pauli, obtenemos la distribución electrónica de menor energía (estado base) como:

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Esta configuración presenta  $S = \sum_s m_s = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$  y  $L = \sum_l m_l = 3$ , donde  $L = 3$  equivalente a la letra  $F$  en notación espectroscópica. Como tenemos menos de la mitad de orbitales semillenos, se cumple que  $J = |L - S| = 0$ .

La distribución electrónica anterior pertenece al estado base del  $\text{Eu}^{3+}$  y se corresponde con el símbolo  ${}^7F_0$ . Para calcular el momento magnético de cada estado utilizamos la siguiente relación

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (24)$$

donde el factor de Landé podemos obtenerlo a través de

$$g_J \approx 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (25)$$

De manera que el momento magnético es  $\mu = 0$  para el estado  ${}^7F_0$  y por este motivo el estado base  ${}^7F_0$  del  $\text{Eu}^{3+}$  se conoce que es no-magnético.

Como hemos visto, según la regla de Hund el  $\text{Eu}^{3+}$  tiene  $S = 3$  y  $L = 3$ . Luego, al introducir el acoplamiento espín-orbita, los estados propios son los de  $J$  cuyos valores posibles están entre  $L - S = 0$  y  $L + S = 6$ . Las energías propias de estos estados se calculan como  $E(J) \cong \frac{1}{2} \lambda J(J + 1)$  siendo  $\lambda$  el coeficiente de acoplamiento espín orbita.

El estado  ${}^7F_0$  es el de menor energía (estado base) y los estados  ${}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6$  poseen mayor energía respecto al estado base, aumentando con el valor de  $J$  y son llamados estados excitados. El campo cristalino, puede levantar la degeneración de los estados  ${}^7F_J$  (para  $J \neq 0$ ).

Para determinar la distribución electrónica de los estados excitados del  $\text{Eu}^{3+}$  y sus momentos magnéticos respectivos mostraremos los posibles microestados que contengan 6 electrones distribuidos en los 7 orbitales  $f$ . Luego calcularemos  $M_L$  y  $M_S$  para cada microestado, con  $M = \sum_{i=0}^e m_i$  donde  $m_i$  es  $m_l$  o  $m_s$  para el  $i$ -ésimo electrón, y  $M$  representa la resultante  $M_L$  o  $M_S$ ,

respectivamente (ver Tabla II). En esta tabla estarían faltando mostrar los microestados donde se combinan  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , pero la cantidad de microestados sería muy elevada y realmente nos interesa conocer los estados propios de menor energía que son los que tienen mayor  $S$  y  $L$ .

		$m_l$						$M_L$	$M_S$	
		+3	+2	+1	0	-1	-2			-3
Todos $\frac{1}{2}$		↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3
		↑	↑	↑	↑	↑		↑	2	3
		↑	↑	↑	↑		↑	↑	1	3
		↑	↑	↑		↑	↑	↑	0	3
		↑	↑		↑	↑	↑	↑	-1	3
		↑		↑	↑	↑	↑	↑	-2	3
			↑	↑	↑	↑	↑	↑	-3	3
Todos $-\frac{1}{2}$		↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	-3
		↓	↓	↓	↓	↓		↓	2	-3
		↓	↓	↓	↓		↓	↓	1	-3
		↓	↓	↓		↓	↓	↓	0	-3
		↓	↓		↓	↓	↓	↓	-1	-3
		↓		↓	↓	↓	↓	↓	-2	-3
			↓	↓	↓	↓	↓	↓	-3	-3

Tabla II. Microestados posibles del  $\text{Eu}^{3+}$  sin incluir casos donde se combinan  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Confeccionaremos una matriz  $(2L + 1) \times (2S + 1)$  y escogemos la matriz  $7 \times 7$  que representa a cada uno de los posibles microestados donde  $S = L = 3$ . Calculamos  $M_J$  para cada combinación de  $M_L$  y  $M_S$  y así podemos conocer la configuración que tiene cada caso

		$M_S$						
		+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$M_L$	+3	0	1	2	3	4	5	6
	+2	1	0	1	2	3	4	5
	+1	2	1	0	1	2	3	4
	0	3	2	1	0	1	2	3
	-1	4	3	2	1	0	1	2
	-2	5	4	3	2	1	0	1
	-3	6	5	4	3	2	1	0

$M_J = |M_L - M_S|$

Como podemos observar para  $S = L = 3$  tenemos  $(2S + 1)(2L + 1) = 49$  posibles microestados que corresponden al término  ${}^7F_0$ , los cuales pertenecen a 7 distintos niveles de energía  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6$ . En cada nivel puede haber  $(2J + 1)$  posibles microestados.

Para identificar la configuración exacta de cada uno de estos microestados, localizamos dentro de la matriz el par  $M_L$  y  $M_S$  que corresponde al valor de  $J$  deseado y luego buscamos este par de valores en la Tabla II, que automáticamente nos indicara la configuración electrónica que corresponde a esos valores.

Siguiendo este procedimiento obtenemos que las configuraciones de los estados electrónicos del  $\text{Eu}^{3+}$  son

Estado base  ${}^7F_0$ ,  $S = L = 3$ ,  $J = 0$  y  $\mu = 0$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Estado excitado  ${}^7F_1$ ,  $S = L = 3$ ,  $J = 1$  y  $\mu = 2.12 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑	↑	↑	↑		↑

Estado excitado  ${}^7F_2$ ,  $S = L = 3$ ,  $J = 2$  y  $\mu = 3.67 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑	↑	↑		↑	↑

Estado excitado  ${}^7F_3$ ,  $S = L = 3$ ,  $J = 3$  y  $\mu = 5.20 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑	↑		↑	↑	↑

Estado excitado  ${}^7F_4$ ,  $S = L = 3$ ,  $J = 4$  y  $\mu = 6.71 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑	↑		↑	↑	↑	↑

Estado excitado  ${}^7F_5$  ,  $S = L = 3$  ,  $J = 5$  y  $\mu = 8.22 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :	↑		↑	↑	↑	↑	↑

Estado excitado  ${}^7F_6$  ,  $S = L = 3$  ,  $J = 6$  y  $\mu = 9.72 \mu_B$

	$m_l$						
	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$m_s$ :		↑	↑	↑	↑	↑	↑

El factor de Landé para todos los estados donde  $L = S$  es igual a  $3/2$ . En todos los estados excitados pueden existir más de un microestado que describa la misma configuración y posea la misma energía, aquí hemos escogidos los más probables siguiendo las reglas de Hund y el principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de los niveles de energía del  $\text{Eu}^{3+}$  también se puede obtener usando la teoría de grupos.

## 2.6 Susceptibilidad de Van Vleck

Antes de calcular la susceptibilidad de los iones de tierras raras es necesario conocer los valores de los números cuánticos principales  $L$ ,  $S$  y  $J$  a ser utilizados en las ecuaciones. Esta información es suministrada por la teoría de Hund y el principio de exclusión de Pauli (ver Sección 2.5).

Para calcular la contribución de los átomos de europio a las medidas de susceptibilidad-dc, necesitamos estudiar el paramagnetismo de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  cuyo comportamiento viene descrito según la teoría de J. Van Vleck [95]. La ecuación de susceptibilidad de Van Vleck viene dada por

$$\chi_{vv} = \frac{\sum_J (2J+1)(\alpha_J + C_J/T)e^{-\varepsilon(J)/k_B T}}{\sum_J (2J+1)e^{-\varepsilon(J)/k_B T}} \quad (26)$$

donde  $\alpha_J$  : Constante de Van Vleck para cada estado  ${}^7F_J$

$C_J$  : Constante de Curie para cada estado  ${}^7F_J$

$\varepsilon$  : Energía del nivel  ${}^7F_J$

$J$  : Numero cuántico del momento angular total

$k_B$  : Constante de Boltzmann

La constante de Van Vleck para los iones libres es:

$$\alpha_o = 8N_A\mu_B^2/\lambda \quad \text{y} \quad \alpha_J = -\alpha_o/48 \quad (27)$$

siendo  $\lambda$  la constante de acoplamiento espín-orbita. De la ley de Curie (ver Sección 2.4) podemos obtener que la constante de Curie viene dada por

$$C = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\kappa_B} (\mu_{f.u}^2)$$

Luego sabiendo que  $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$ , podemos escribir

$$C_J = g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) N_A / 3k_B \quad (28)$$

donde el valor es  $g_J = 3/2$  para todos los estados excitados  ${}^7F_J$  (ver Sección 2.5). Suponiendo que los  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran en estado excitado  ${}^7F_{1,2}$  podemos desarrollar la sumatoria de la ecuación (26) hasta  $J = 2$

$$\chi_{vv} = \frac{(\alpha_0 + C_0/T)e^{-\varepsilon(0)/k_B T} + 3(\alpha_1 + C_1/T)e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5(\alpha_2 + C_2/T)e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}{1e^{-\varepsilon(0)/k_B T} + 3e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}$$

Sabemos que el valor de  $C_0 = 0$  y  $\varepsilon(0) = 0$ , de manera que obtenemos

$$\chi_{vv} = \frac{\alpha_0 + 3(\alpha_1 + C_1/T)e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5(\alpha_2 + C_2/T)e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}{1 + 3e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}$$

Substituyendo las ecuaciones (27) y (28) en la ecuación anterior, podemos escribir

$$\chi_{vv} = \frac{8N_A\mu_B^2/\lambda + 3(-8N_A\mu_B^2/48\lambda + g_J^2\mu_B^2N_A/3k_B T)e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5(-8N_A\mu_B^2/48\lambda + g_J^2\mu_B^2N_A/3k_B T)e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}{1 + 3e^{-\varepsilon(1)/k_B T} + 5e^{-\varepsilon(2)/k_B T}}$$

Para simplificar la ecuación anterior, hacemos  $\gamma = \frac{\lambda}{k_B T}$  y sustituimos los valores de  $\varepsilon(1) = \lambda$ ,  $\varepsilon(2) = 3\lambda$  y  $g_J = 3/2$ , de manera que podemos escribir la ecuación de la susceptibilidad para el ion libre  $\text{Eu}^{3+}$  que se encuentra en un estado excitado  ${}^7F_{1,2}$  como

$$\chi_{vv} = \frac{N_A\mu_B^2}{3k_B T \gamma} \times \frac{24 + (13.5\gamma - 1.5)e^{-\gamma} + (67.5\gamma - 2.5)e^{-3\gamma}}{1 + 3e^{-\gamma} + 5e^{-3\gamma}} \quad (29)$$

Los valores de las constantes físicas en deben usarse en sistema CGS

$$\kappa_B = 1.3807 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$$

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/Oe}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## 2.7 Diagrama de orbitales Moleculares

Muchas de las propiedades de los compuestos formados por metales de transición están determinadas por la estructura electrónica que forma el complejo metálico  $(\text{MO}_n)^m$ . La estructura electrónica puede ser descrita por un modelo iónico que atribuye cargas formales a los metales y ligandos (oxígenos). Este enfoque es la esencia de la teoría del campo cristalino (*Crystal field Theory*, en inglés). Esta teoría es una aproximación mecano cuántica para intentar reproducir y comprender las propiedades de este tipo de materiales. Sin embargo, esta teoría trata todas las interacciones como iónicas y asume que los ligandos pueden ser aproximados a una carga puntual negativa. Lo cual presupone que el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en los metales de transición es debido únicamente a efectos electrostáticos. Existen estudios experimentales que demuestran que esta hipótesis no es válida, una de estas evidencias viene del denominado efecto *nephelauxetic* que consiste en mostrar (usando los datos de espectroscopía electrónica) como la interacción de repulsión electrón - electrón en un complejo es mucho menor que entre iones libres. De manera que la disminución observada en la repulsión electrónica ocurre debido a un incremento efectivo de las distancias entre electrones, lo cual solo se puede explicar si se tiene en cuenta que existe covalencia.

Una descripción más realista se obtiene si se considera un modelo covalente-iónico, donde la unión entre el catión y los ligandos sea en principio de naturaleza electrostática debido a que el par de electrones del ligando es intensamente atraído por la alta carga del catión metálico, forzando al anión a acercarse. Sin embargo una vez que estos ligandos se encuentran lo suficientemente cerca del catión central, comienza a aparecer un cierto grado de enlace covalente en el cual participan los electrones del par no compartido y los orbitales vacíos  $d$  o  $f$  del catión central. En este enlace el ligando aporta un par de electrones de valencia no compartidos (base de Lewis), y el catión central los acepta (ácido de Lewis) para formar uno de los enlaces covalentes del complejo (aducto de Lewis). Este tipo especial de unión covalente en el cual uno de los átomos aporta los dos electrones del enlace, recibe el nombre de enlace covalente coordinado [70].

Los modelos teóricos más sofisticados envuelven un elevado grado de covalencia y este enfoque es descrito por la teoría de campo ligando (LFT) y la teoría de orbitales moleculares (MO). La teoría de campo ligando fue construida a partir de la teoría orbital molecular y puede abarcar una gama más amplia de los complejos ya que explica complejos en los que las interacciones son puramente covalentes. Los orbitales moleculares se determinan resolviendo la

ecuación de Schrödinger. Por lo tanto surgen los mismos problemas (difíciles de resolver) que cuando intentamos estudiar átomos más pesados que el átomo de hidrogeno. Una limitación de esta teoría es que la ecuación de Schrödinger no tiene una solución exacta y por lo tanto la función de onda de los orbitales moleculares se calcula de forma aproximada. Muchas veces se utiliza la teoría de grupos que permite obtener de manera más simple la solución de las ecuaciones, basándose en la simetría formal del sistema.

En la actualidad se tiende a emplear el modelo más simple posible para predecir las propiedades de interés de un compuesto, por esta razón, la teoría del campo cristalino es la favorita en los debates teóricos que se publican en nuestros días. Sin embargo las teorías MO y LFT son más complicadas, pero ofrecen una visión más realista de este tipo de compuestos.

Nosotros desarrollaremos un análisis de nuestro compuesto a partir de la teoría de orbitales moleculares, la cual establece una mejor aproximación del problema en lo concerniente a la forma en que se enlazan los metales para formar una molécula. La teoría parte del presupuesto de que los núcleos atómicos están en sus posiciones de equilibrio, y los electrones son adicionados en los correspondientes orbitales moleculares. Los átomos tienen los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , ... determinados por sus números cuánticos principales. De la misma manera en la molécula tendremos orbitales moleculares  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ... determinados por sus números cuánticos.

El principio de exclusión de Pauli y el principio de Hund de máxima multiplicidad se cumple en los orbitales moleculares de la misma manera que en los orbitales atómicos. El método más utilizado para calcular los orbitales moleculares consiste en la combinación lineal de las funciones de onda correspondientes a los orbitales de los átomos constituyentes. El proceso de construcción es básicamente el mismo empleado en la construcción de orbitales atómicos híbridos, excepto que los orbitales moleculares surgen como el resultado de la combinación de orbitales procedentes de átomos diferentes.

Por tanto la combinación de dos orbitales atómicos  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  correspondiente a los átomos A y B conduce a dos orbitales moleculares [70]

$$\psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{y} \quad \psi_a = \Psi_A - \Psi_B$$

Los orbitales moleculares así formados que constan de un electrón, consisten en un orbital molecular enlazante  $\psi_b$  y un orbital molecular antienlazante  $\psi_a$ . La complejidad aumenta cuando tenemos en consideración varios átomos compartiendo un gran número de electrones.

A pesar de la complejidad de la teoría OM se han establecido algunas reglas generales que permiten la combinación de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares con determinada simetría.

A continuación presentaremos un ejemplo de cómo se procede en el caso de un metal enlazándose con seis oxígenos (6L) para formar un complejo octaédrico  $\text{BO}_6$ .

Debido a que la combinación lineal de los orbitales de ambos átomos debe conducir a la simetría adecuada, el primer paso es definir la construcción de los orbitales atómicos que participaran en el enlace.

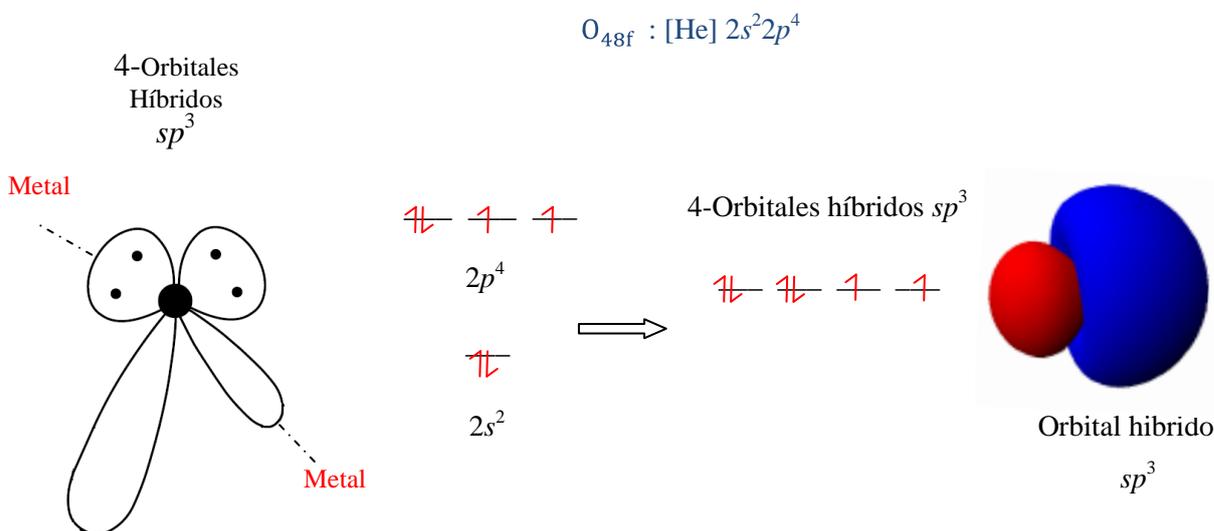


Fig. 19 - Formación de cuatro equivalentes orbitales híbridos  $sp^3$  a partir de un orbital atómico  $s$  y tres orbitales  $p$  del oxígeno.

Los átomos de oxígeno tienen una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^4$ , los orbitales atómicos de la última camada se combinan para formar orbitales atómicos híbridos  $sp^3$ . Combinando un orbital atómico  $s$  y tres orbitales  $p$  se obtienen cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , en una disposición tetraédrica que forman ángulos de  $\sim 109.5^\circ$  entre sí, con centro en el átomo de oxígeno. Estos orbitales atómicos híbridos  $sp^3$  son los que formarán los enlaces  $\sigma$  con los metales de transición (ver Fig. 19).

Al contrario de los enlaces metálicos ó iónicos, isotrópicos, el enlace covalente es direccional. Cuando el enlace se forma la densidad electrónica a lo largo de la línea que conecta los átomos que se enlazan aumenta. Esta situación requiere también orbitales híbridos con una simetría apropiada como resultado de la combinación lineal de los orbitales atómicos del metal. La hibridación de orbitales atómicos no está necesariamente limitada a los orbitales  $s$  y  $p$ . El criterio utilizado es que las funciones de onda de los orbitales siendo hibridados tengan la apropiada simetría y energía similar.

En la práctica solo se forman híbridos a partir de orbitales que pertenecen al mismo nivel de energía o niveles adyacentes. Los orbitales atómicos disponibles, procedentes del metal, son los  $nd$ ,  $(n+1)s$  y  $(n+1)p$ . En la Tabla III se esquematizan los principales tipos de hibridación y la geometría asociada a cada tipo según la teoría OM. Consecuentemente, para formar una

molécula con simetría octaédrica, participan de la hibridación dos orbitales  $d$ , tres orbitales  $p$  y el orbital  $s$  para formar seis orbitales híbridos  $d^2sp^3$ .

Tabla III. Orbitales híbridos y ángulos de enlace

Hibrido	Geometría	Angulo de enlace
$sp$	Linear (diagonal)	$180^\circ$
$sp^2$	Trigonal	$120^\circ$
$sp^3$	Tetraedral	$109^\circ$
$dsp^3$	Trigonal bipiramidal	$90^\circ, 120^\circ$
	Piramidal cuadrada	$>90^\circ, <90^\circ$
$d^2sp^3$	Octaedral	$90^\circ$
$d^3p^3$	trigonal antiprismática	$>90^\circ$

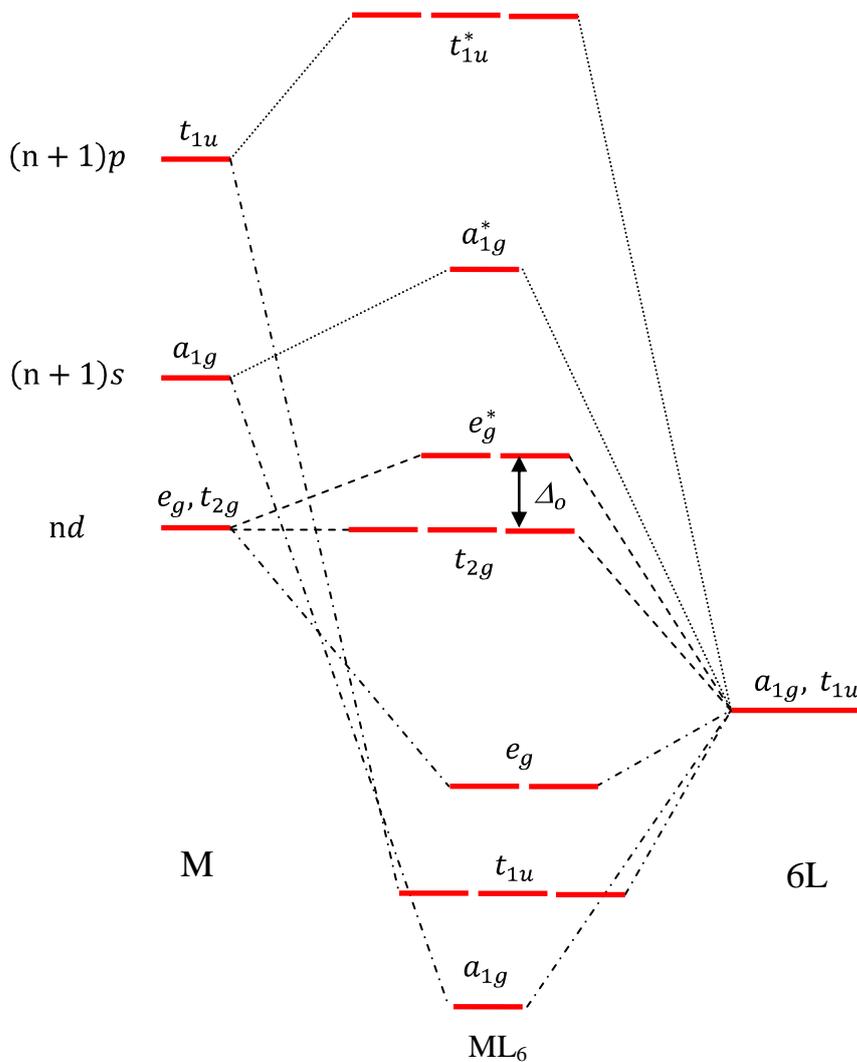


Fig. 20 - Diagrama de orbitales moleculares para un complejo con simetría octaedral.

En la Fig. 20 mostramos un diagrama esquemático de orbitales moleculares para una molécula compleja con simetría octaédrica formando enlaces  $\sigma$  con los ligandos. La simetría para un complejo octaédrico establece que el orbital  $s$  se transforma en  $a_{1g}$  y el conjunto de orbitales  $p$  en  $t_{1u}$ , mientras que los cinco orbitales  $d$  pierden su degeneración para formar los  $e_g$  ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) y los  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , y  $d_{yz}$ ).

La configuración electrónica de la molécula compleja se representa de la siguiente manera  $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$  ó simplemente de forma más abreviada como  $t_{2g}^6$ . En conclusión la teoría de orbitales moleculares predice no sólo la forma de enlace sino que también tiene en consideración las propiedades magnéticas de la molécula sobre la base de dos conjuntos de orbitales separados por un gap de energía  $\Delta_0$ . Si la energía del gap es mayor que la energía de emparejamiento se formarían moléculas con un momento magnético pequeño. Pero si la energía necesaria para formar pares de electrones es mayor que  $\Delta_0$  puede resultar una molécula con alto espín.

## 2.8 Cálculo teórico de la estructura electrónica

Para investigar la estructura electrónica del estado base de un sistema de muchos cuerpos, se utiliza la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Esta teoría es una formulación alternativa de la mecánica cuántica. Con ella se pueden determinar las propiedades de un sistema multi-electrónico mediante el uso de funcionales de la densidad de electrones, espacialmente dependientes.

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que las ecuaciones que usa son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de la mecánica cuántica u otras aproximaciones, por lo que permite tratar sistemas más grandes. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con una gran cantidad de átomos.

Sin embargo, esta teoría presenta dificultades para describir correctamente las interacciones intermoleculares, especialmente las fuerzas de van der Waals (dispersión), la transferencia de carga, las transiciones de estado, los sistemas fuertemente correlacionados, los cálculos del gap en la banda de los semiconductores, etc. Es por esto que se han desarrollado aproximaciones de la teoría que tienen en cuenta interacciones de intercambio y correlación electrónica.

La más simple se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA), la cual consiste en suponer que en cada punto de una molécula o sólido existe una densidad electrónica bien definida y la energía de intercambio sólo depende de la densidad en ese punto. Se asume que un electrón en dicho punto experimenta la misma interacción de muchos cuerpos, debido a los electrones que lo rodean, como si la densidad de esos electrones tuviese el mismo valor a través

de todo el espacio como en el punto del electrón de referencia. Las fallas más importantes que presenta esta aproximación son

- (a) Solo se reproducen propiedades del estado base de un sistema, no de estados excitados.
- (b) No tiene en cuenta la ocupación electrónica de los orbitales y por esto no reproduce la interacción de Coulomb correcta proveniente de la división de la energía entre sub-bandas ocupadas y vacías.
- (c) Considera que la densidad de electrones con espín diferente ( $1/2$  y  $-1/2$ ) es la misma.

Una ampliación del LDA para sistemas con diferentes densidades de polarización de espín es la conocida como Aproximación de Densidad Local de Espín (LSDA). En esta aproximación se considera que la cantidad de espines  $1/2$  no es la misma que la cantidad de espines  $-1/2$ , dando lugar a un momento magnético neto en el sistema. Esta teoría describe únicamente estados electrónicos deslocalizados debido a que se basa en la teoría de un gas de electrones, siendo válida únicamente para compuestos donde la densidad de carga a través del cristal varía suavemente.

Aún así, en estas aproximaciones no se conoce la forma funcional para las energías de intercambio (debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín) y correlación electrónica (debido a la repulsión Coulombiana), éstas corresponden a la interacción cuántica entre electrones.

Para sistemas que presentan una correlación electrónica fuerte, como compuestos con elementos de tierras raras (donde tienen importancia los electrones que ocupan la capa  $4f$  y compuestos de elementos de transición  $3d$ ,  $4d$  o  $5d$ ) se ha desarrollado una aproximación llamada LDA+U, que es una aproximación de densidad local con un término de corrección de Hubbard. Esta aproximación incluye un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objetivo de tener en cuenta la repulsión de Coulomb entre orbitales  $d$  o  $f$  y corregir la contribución del campo medio.

Las interacciones entre los electrones localizados  $d$  o  $f$  vienen dadas por el término de Coulomb ( $U$ ) y el de intercambio ( $J$ ). En el caso de un sólido, el parámetro de Coulomb es calculado como la segunda derivada de la energía total con respecto a la ocupación de los orbitales localizados del átomo central. Este parámetro considera las interacciones electrostáticas y de intercambio de los electrones de los orbitales  $d$  o  $f$  y los electrones de valencia. Por otra parte el parámetro  $J$  es el responsable del cumplimiento de las reglas de Hund.

Esta corrección también se le puede aplicar al funcional LSDA para electrones localizados, obteniéndose la aproximación LSDA+U. Dicha aproximación asume también un potencial de intercambio-correlación el cuál es una función de las densidades de carga y espín, así las

fluctuaciones alrededor de las ocupaciones promedio son despreciadas, evitando el doble conteo de la interacción.

Existen otras aproximaciones para resolver estos problemas, pero se tornan muy complicadas. Finalmente el principal problema es que si bien la DFT es en principio una teoría exacta, sólo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que sus resultados sean menos precisos que los de otros métodos. Además, diferentes aproximaciones a la energía de intercambio y correlación electrónica pueden dar resultados diferentes. Aun así, para muchos métodos más sofisticados se utilizan como punto de partida los resultados de la teoría DFT.

## Capítulo 3

### Preparación de muestras cerámicas de $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

El principal objetivo de esta etapa de la investigación es obtener una muestra cerámica con composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando el método de reacción en estado sólido. En este capítulo detallamos el procedimiento que hemos seguido para tales fines. También presentamos los estudios de termogravimetría, análisis térmico diferencial y difracción de rayos-X que fueron llevados a cabo.

La fabricación de rutenatos usando óxido de rutenio requiere de cuidados especiales en cuanto al método de preparación. Algunos óxidos de rutenio ( $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$ ) se subliman a temperaturas relativamente bajas. Por otra parte, los compuestos a base de rutenio suelen cristalizar en una amplia variedad de estructuras cristalinas. Por esta razón haremos hincapié en mostrar el camino que conduce hacia muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  estequiométricas y libres de impurezas.

#### 3.1 Método de preparación de muestras cerámicas

El método usado para la preparación de las muestras es el de reacción en estado sólido. Primeramente se realiza un balance de la reacción química que procede a partir de los óxidos o carbonatos precursores, para obtener la composición final deseada. Luego se realiza el cálculo estequiométrico que permitirá conocer la masa que debe ser pesada para cada uno de los distintos reaccionantes. Estas cantidades son bien mezcladas, con el auxilio de un mortero de ágata o un molino de bolas, hasta obtener un polvo fino y homogéneo. La mezcla se

calienta hasta una temperatura moderada que permita la descomposición de los carbonatos y la deshidratación de los precursores. Una vez concluido este primer paso, los polvos son nuevamente macerados y posteriormente prensados. En muchos casos se requiere aplicar una presión isostática colocando los polvos en un pastillador especialmente diseñado para este fin. La presión deseada se ejerce con la ayuda de una prensa mecánica. El resultado es una pastilla que recibirá una serie de tratamientos térmicos. Las temperaturas y las atmósferas o flujo de gases que se utilizan varían dependiendo de los precursores y el compuesto que se desea obtener. En algunos casos, para obtener muestras homogéneas con distribución de granos grandes, elevada densidad y baja porosidad es necesario realizar varios tratamientos térmicos (calcinación) antes de realizar el tratamiento final de sinterización. En la mayoría de los casos, antes de cada tratamiento térmico se repite el proceso de maceración y prensado de las muestras.

### 3.2 Estudio a bajas temperaturas

El óxido de rutenio IV ( $\text{RuO}_2$ ) es usado como uno de los óxidos precursores en la mayoría de los casos donde se fabrican muestras cerámicas a base de rutenio. Por esta razón, antes de describir el procedimiento que conduce a la preparación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  queremos llamar la atención sobre una particularidad que presenta este óxido  $\text{RuO}_2$ .

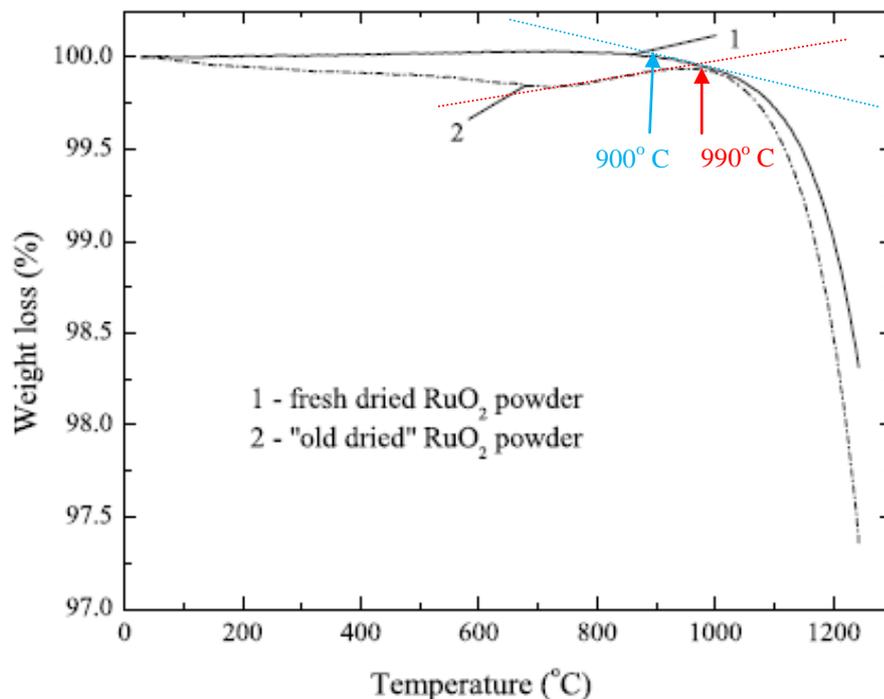


Fig. 21 - Curvas de TG realizadas sobre óxidos de  $\text{RuO}_2$  (1) de elevada calidad y (2) después de almacenar durante un periodo de tiempo. Grafico tomado de la referencia [96].

En la Fig. 21 mostramos un estudio de TG realizado sobre dos óxidos  $\text{RuO}_2$  con diferente calidad [96]. La curva (1) pertenece a un óxido recién fabricado ( $\text{RuO}_2\text{-I}$ ) y la curva (2) corresponde a un óxido ( $\text{RuO}_2\text{-II}$ ) que ha permanecido almacenado durante un largo período de tiempo.

Como se puede apreciar, existe una marcada diferencia en la pérdida de masa que experimentan estos dos tipos de óxidos cuando son calentados en atmósfera de oxígeno. El óxido ( $\text{RuO}_2\text{-I}$ ) experimenta un ligero aumento de masa desde  $100^\circ\text{C}$  hasta  $900^\circ\text{C}$ , indicando un incremento en el contenido de oxígeno. Esto se debe a que ocurre la oxidación del  $\text{RuO}_2$  dando lugar a los óxidos  $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$ . Posteriormente con el aumento de la temperatura (por encima de  $900^\circ\text{C}$ ) ocurre una disminución inicial, seguida de una brusca pérdida de masa. Estas pérdidas están asociadas a la sublimación de los óxidos  $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$ .

En la Fig. 22 se observa la deposición (sobre un tubo de cuarzo) del óxido de rutenio después del proceso de sublimación. La deposición ocurre en una región del tubo de cuarzo donde no se alcanzan temperaturas elevadas durante el tratamiento térmico. La flecha indica la dirección del flujo de oxígeno.

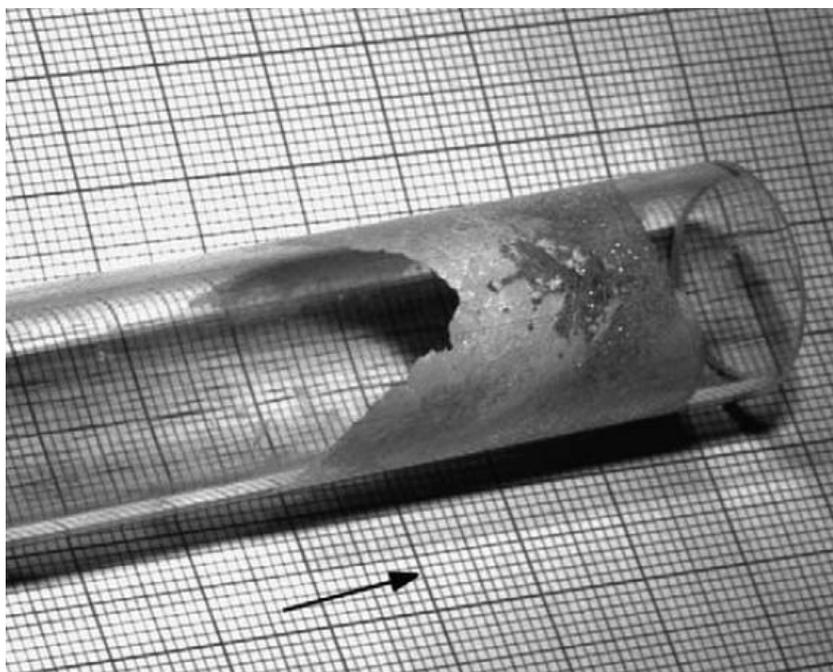


Fig. 22 - Deposición de los óxidos de rutenio sobre el tubo de cuarzo durante un tratamiento térmico a temperaturas elevadas. La flecha indica el sentido del flujo de oxígeno.

El óxido almacenado durante mucho tiempo experimenta una disminución inicial de la masa hasta  $700^\circ\text{C}$  debido a la pérdida de una gran cantidad de agua. Posteriormente desde  $700^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$  ocurre un aumento de la masa. Al igual que en el caso anterior, el aumento es

debido al proceso de oxidación aunque se observa mucho más pronunciado. Por encima de  $1000^\circ\text{C}$  la masa disminuye iniciándose el proceso de sublimación.

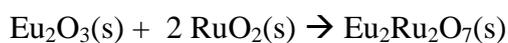
Las diferencias observadas tienen origen en el gran carácter hidrocópico del óxido de rutenio IV a temperatura ambiente, el cual absorbe agua continuamente, incluso a temperatura ambiente.

Estas características peculiares indican que al trabajar con el óxido  $\text{RuO}_2$ , pueden ocurrir dos tipos de errores durante el proceso de preparación de una muestra.

- 1) Deficiencia en el contenido de rutenio debido al proceso de sublimación durante calcinaciones que excedan  $900^\circ\text{C}$ .
- 2) Fallo inicial en la estequiometría durante el proceso de pesaje debido al fuerte carácter higroscópico del óxido de partida.

Por este motivo, inicialmente intentamos fabricar muestras usando temperaturas relativamente bajas, con el objetivo de evitar la sublimación de los óxidos de rutenio y así minimizar la posible aparición de fases no deseadas.

Tomando conocimiento de estas dificultades iniciamos el proceso de fabricación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Fue realizado el correspondiente cálculo estequiométrico partiendo de los óxidos precursores  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{RuO}_2$ , siguiendo el balance de la reacción química



Las cantidades necesarias de óxidos de alta pureza  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{RuO}_2$  (con 99.9% de pureza) fueron pesadas con el fin de obtener dos muestras en forma de pastillas como producto final, con una masa cada una de 0.5g.

El óxido de europio fue calentado previamente hasta  $1200^\circ\text{C}$ . Luego para evitar errores en la estequiometría los óxidos precursores se mantuvieron a  $120^\circ\text{C}$ , minimizando al máximo el efecto higroscópico. Estos cuidados se mantuvieron hasta el momento de pesar, proceso que se llevó a cabo rápidamente para evitar al máximo la hidratación.

En la Ilustración 2 presentamos el diagrama en bloque de la secuencia de tratamientos térmicos, atmósferas aplicadas y tiempos que fueron empleados durante la preparación de la muestra. También se destaca el estudio que acompañó el proceso de fabricación.

A partir de la calcinación y en cada paso entre los tratamientos térmicos, las muestras fueron maceradas durante una hora hasta conseguir un polvo fino y homogéneo. Posteriormente fueron prensadas en forma de pastillas de 1 cm de diámetro, aplicándose una presión de  $4.5 \text{ ton/cm}^2$ .

Escogimos las temperaturas de  $850^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  como temperaturas máximas de trabajo. El proceso de preparación tuvo una duración total de más de 15 días y finalmente se obtuvieron dos muestras denominadas Eu-d04 y Eu-d05. Ambas muestras se diferencian únicamente en la temperatura del último tratamiento a  $850^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , respectivamente.

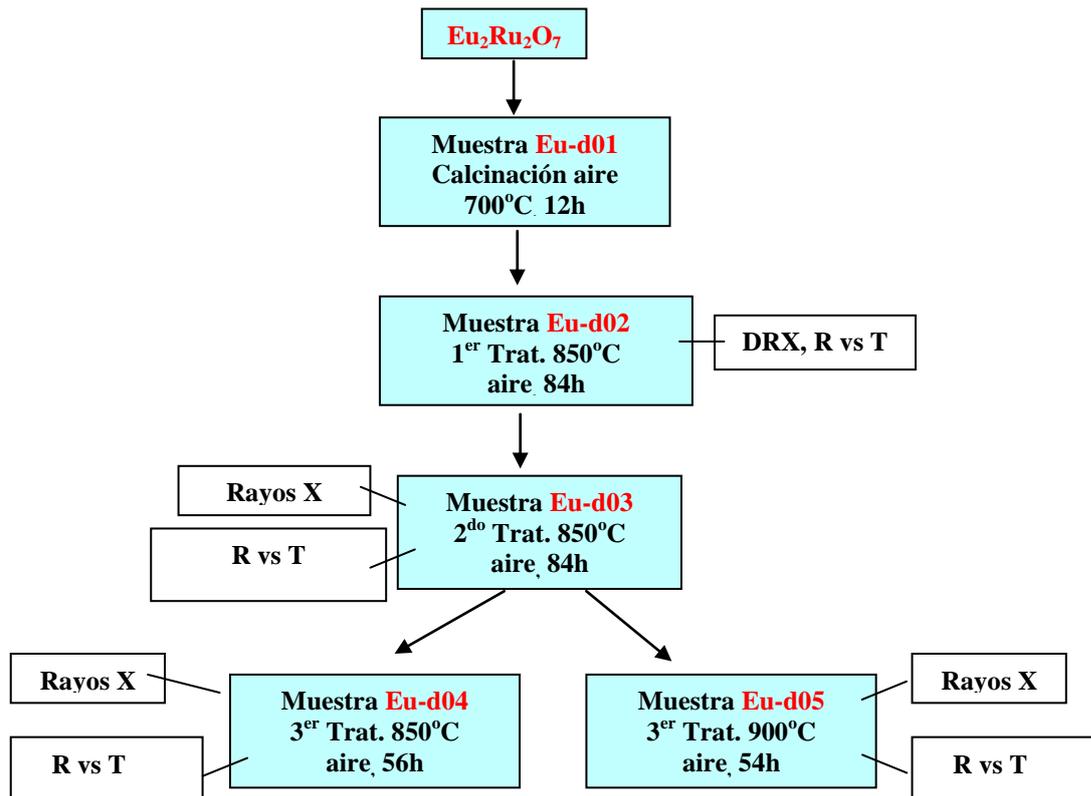


Ilustración 2. Secuencia de tratamientos térmicos a bajas temperaturas, utilizados en la preparación de las muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

La Fig. 23 muestra los patrones de difracción de rayos-X realizados a las muestras. En cada caso fue especificado el nombre de cada muestra y el tratamiento térmico que se corresponde con la etapa de fabricación. Del análisis de los DRX se pueden extraer las siguientes conclusiones

- Con apenas dos tratamientos térmicos a bajas temperaturas ( $700^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ ) se observó la formación de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .
- Fue identificada una pequeña cantidad de la fase  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  junto con una gran cantidad de  $\text{RuO}_2$ .
- Con el aumento del tiempo de tratamiento térmico disminuye considerablemente la presencia de  $\text{RuO}_2$  (debido al proceso de sublimación) sin embargo aun se observa una pequeña fracción ( $\sim 6\%$ ) de la fase no deseada  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$ .
- A pesar de haber realizado tratamientos térmicos de muchas horas de duración, con moliendas y prensados intermedios, la cinética de la reacción se tornó extremadamente lenta. Con 10 días de tratamiento aún existe una pequeña cantidad de óxido de rutenio y la intensidad de los picos principales no aumenta apreciablemente. Indicando que la cristalinidad de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  no aumenta con tratamientos a bajas temperaturas.

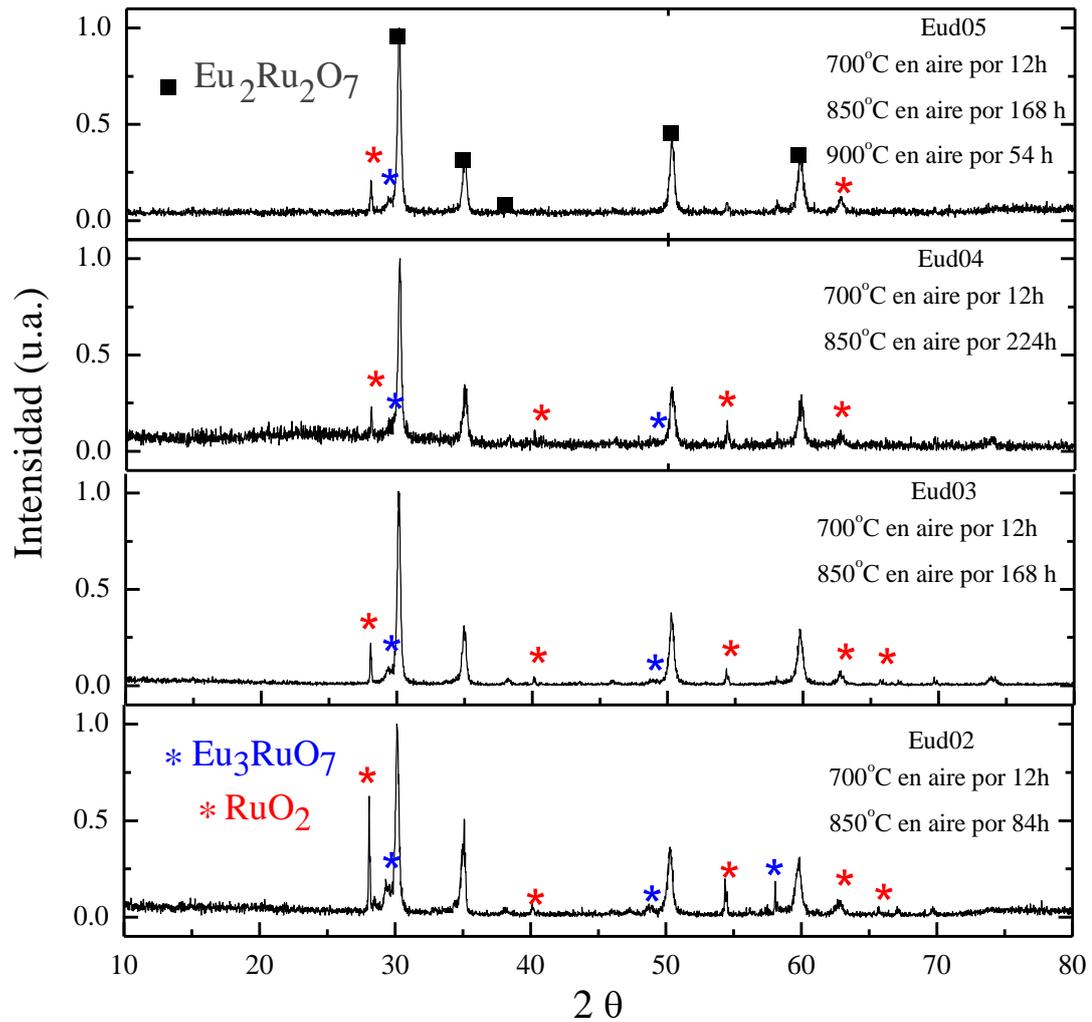


Fig. 23 – Patrones de difracción de rayos-X obtenidos para cada una de las etapas de preparación de muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  elaboradas a bajas temperaturas.

Un resultado importante es que la formación al aire de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  es sin dudas termodinámicamente favorable, sin embargo una pequeña cantidad de  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  aparece espontáneamente junto con un exceso de  $\text{RuO}_2$ . Por este motivo, es de vital importancia investigar el efecto de la atmósfera utilizada durante el proceso de fabricación. La finalidad es encontrar las condiciones termodinámicas que favorezcan únicamente la formación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Por otra parte debido a la baja cristalinidad obtenida se impone realizar tratamientos a temperaturas más elevadas.

En la Fig. 24 mostramos un diagrama de fase para  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en función de la atmósfera parcial de oxígeno [97]. El diagrama isotérmico ( $977^\circ\text{C}$ ) muestra la presión parcial de oxígeno  $\Delta\mu_{\text{O}_2}$  en función de la fracción catiónica  $\eta_{\text{Ru}}/(\eta_{\text{Ru}}+\eta_{\text{Eu}})$ , donde  $\eta_i$  representa los moles de cada ion  $i$ . Como se puede apreciar, la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  puede ser obtenida usando la presión parcial de oxígeno negativa adecuada. También, es favorable un exceso de óxido de rutenio

$0.5 < \eta_{\text{Ru}} / (\eta_{\text{Ru}} + \eta_{\text{Eu}}) < 1$ . Sin embargo no existe un estudio detallado que indique los tratamientos, tiempos, temperaturas y atmósferas necesarias para obtener la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pura.

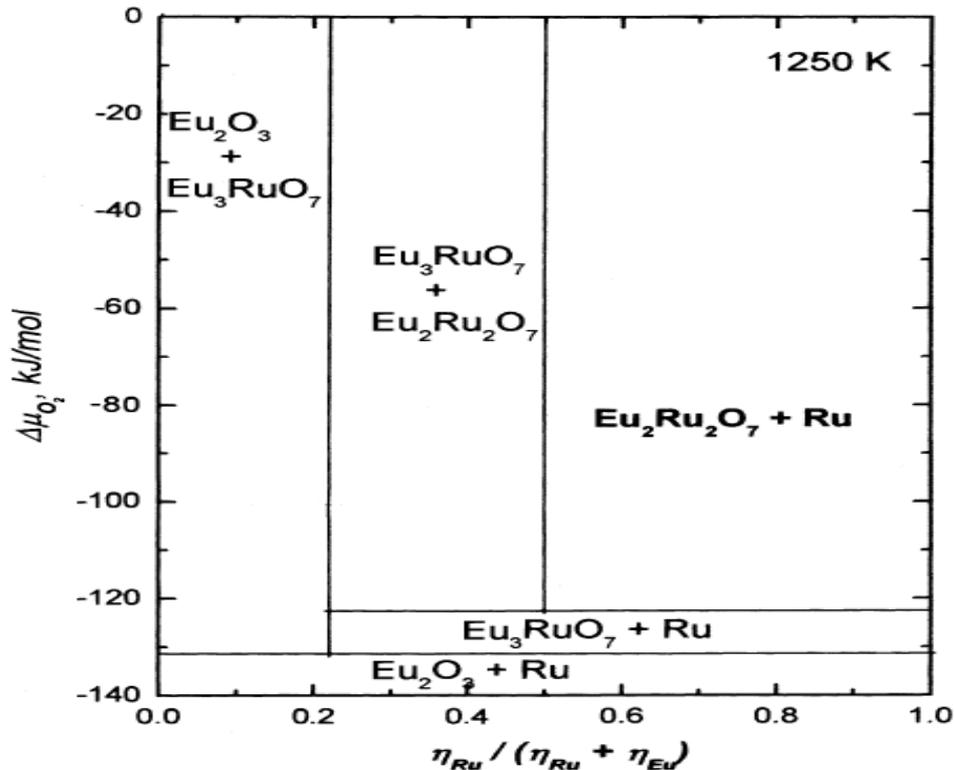


Fig. 24 - Diagrama isotérmico mostrando la coexistencia de las fases  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en función de la presión parcial de oxígeno negativa, tomado de la referencia [97].

### 3.3 Estudio en atmósfera reductora y altas temperaturas

Teniendo en consideración los resultados previos iniciamos la fabricación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando temperaturas más elevadas en una atmósfera con una presión parcial de oxígeno reductora ( $\text{N}_2$ ). El procedimiento seguido es presentado en la Ilustración 3 a través de un diagrama en bloque. El estudio de difracción de rayos-X que acompañó el proceso de fabricación es mostrado en la Fig. 25.

Como se puede apreciar, después de inspeccionar los resultados, usar una atmósfera menos oxidante (flujo de Nitrógeno de 100 ml/min) provoca el efecto contrario al deseado. Indicando que el flujo y las temperaturas seleccionadas no fueron las más adecuadas. Una posterior sinterización a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de oxígeno, reduce un poco la cantidad de  $\text{RuO}_2$ , pero favorece la fase espuria ( $\sim 50\%$  volumen). También llamamos la atención sobre la intensidad de los picos de difracción indicando muy baja cristalinidad.

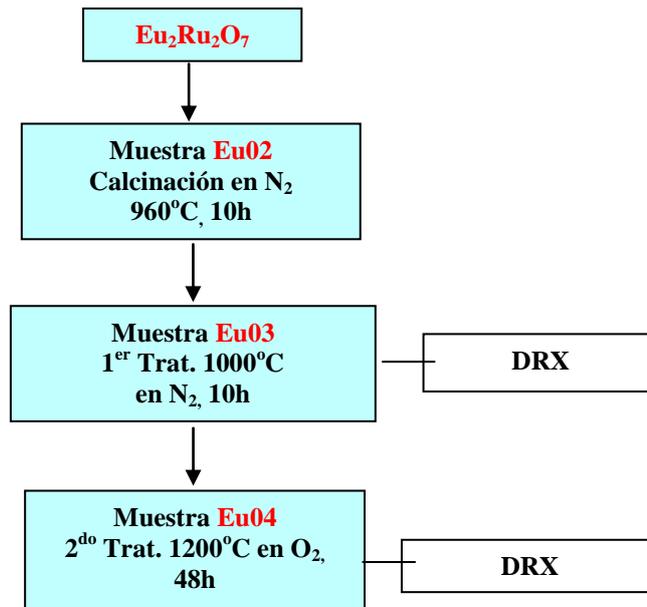


Ilustración 3. Secuencia de tratamientos térmicos utilizados en el estudio de crecimiento de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En los casos donde se aplicó  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  se utilizó un flujo de 100 ml/min.

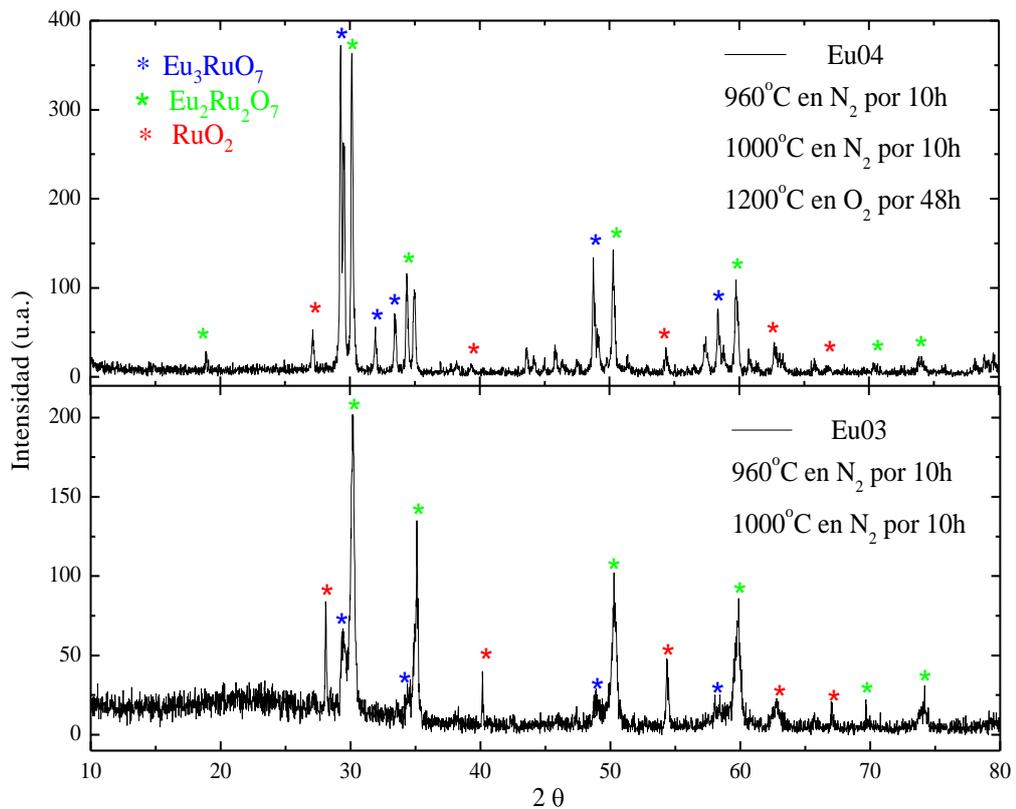


Fig. 25 – Patrones de difracción de rayos - X de las muestras Eu03 y Eu04 mostrando la competencia en el crecimiento de las fases  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Después de haber estudiado la respuesta del sistema en la región de altas y bajas temperaturas comprobamos que determinadas condiciones termodinámicas pueden favorecer el crecimiento simultáneo de ambas fases  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . También fue observado que una muestra con composición mayoritaria  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y exceso de  $\text{RuO}_2$ , se puede transformar en la coexistencia de las fases  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando usamos temperaturas muy elevadas ( $1200^\circ\text{C}$ ) en flujo de oxígeno.

Hasta aquí se ha puesto de manifiesto la complejidad que envuelve la fabricación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  puro y con elevada cristalinidad. Por este motivo nos vimos obligados a profundizar en el proceso de formación del mismo, auxiliándonos de las técnicas de termogravimetría y análisis térmico diferencial.

### 3.4 Análisis térmico diferencial y Termogravimétrico

El siguiente estudio de TG y DTA fue decisivo para la selección correcta de los tratamientos térmicos y las atmósferas adecuadas. A continuación describiremos el procedimiento utilizado y los resultados obtenidos.

Una mezcla de óxidos de partida, después de una previa calcinación al aire a  $700^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , fue triturada durante 1 hora hasta obtener un polvo negro, fino y homogéneo. Tras colocar  $\sim 50$  mg de polvo dentro del portamuestra de la termobalanza (platina), el ambiente fue purgado con un gas inerte para evitar la oxidación u otro tipo de reacciones indeseadas. El estudio TG fue llevado a cabo usando dos gases diferentes  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ , en forma de flujo. El análisis se realizó mediante el aumento gradual de la temperatura y la determinación de la masa a través de la variación del peso.

El estudio de TG, en flujo de oxígeno para la muestra a, en función de la temperatura se muestra en la Fig. 26. Los diferentes tramos (A-F) indicados por puntos en la figura describen el procedimiento realizado durante el tratamiento térmico que se detalla a continuación

- (AB) aumento de la temperatura desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $900^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$
- (BC) isoterma a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora
- (CD) disminución de la temperatura desde  $900^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$
- (DE) isoterma a  $800^\circ\text{C}$  durante 30 minutos
- (EF) disminución de la temperatura desde  $800^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$

El tratamiento térmico de la muestra a fue realizado utilizando un flujo de oxígeno de  $100\text{ ml}/\text{min}$  mezclado con  $20\text{ ml}/\text{min}$  de aire sintético. Con una presión parcial de  $0.25\text{ bar}$ .

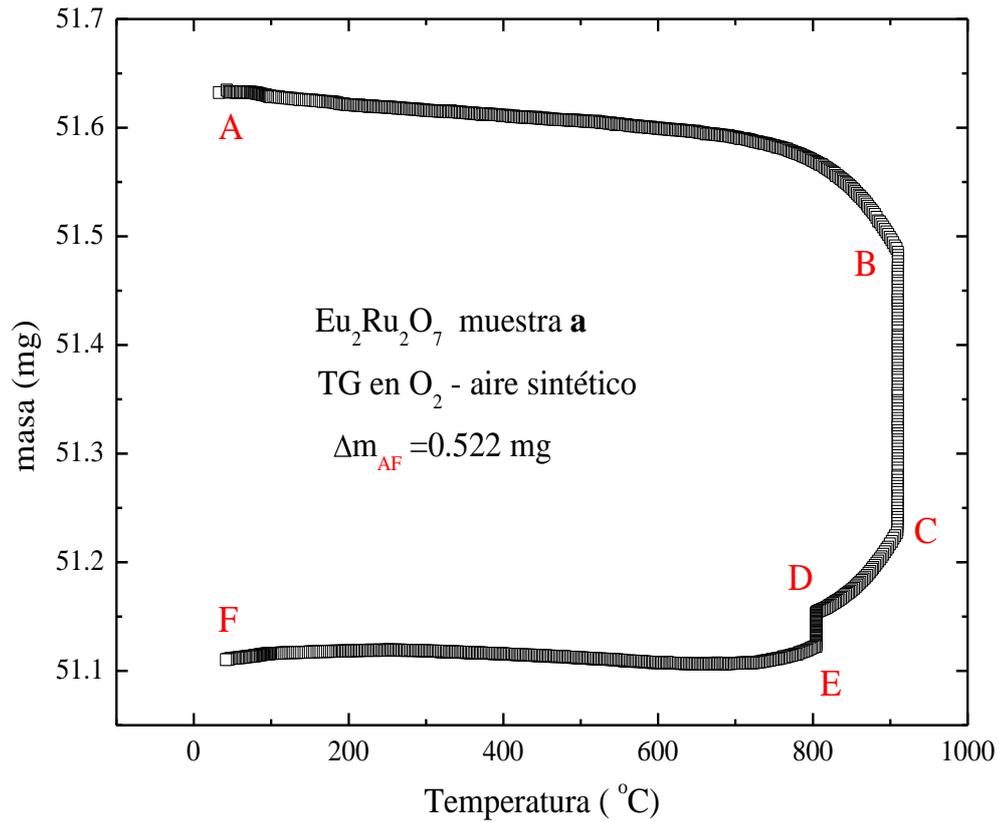


Fig. 26 - Termogravimetría en función de la temperatura para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , usando un flujo de oxígeno 100 ml/min mezclado con 20 ml/min de aire sintético. Con una presión parcial de 0.25 bar.

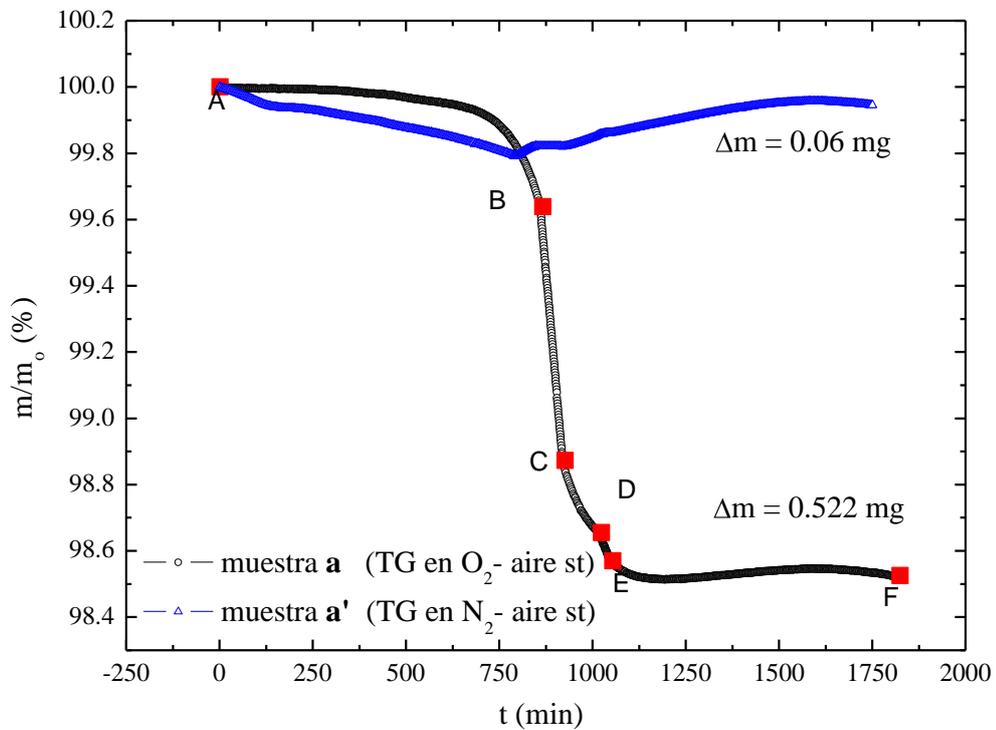


Fig. 27 - Comparación de los estudios de TG realizados en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , usando flujos de nitrógeno (muestra a') y oxígeno (muestra a) mezclados con 20 ml/min de aire sintético. Con una presión parcial de 0.25 bar.

El estudio de TG para la muestra a' fue realizado utilizando el mismo procedimiento usando un flujo de  $\text{N}_2$  de 100 ml/min mezclado con 20 ml/min de aire sintético. Con una presión parcial de 0.25 bar. En la Fig. 27 presentamos una comparación de la pérdida de masas para ambas muestras, expresada en tanto por ciento (%) con respecto a la masa inicial.

En la TG en flujo de oxígeno se observan diferentes zonas de pérdida y ganancia de masa, entretanto el balance final fue una pérdida igual a 0.522 mg que corresponde al 1.6 % de la masa inicial. Por otra parte el estudio realizado en flujo de nitrógeno, reveló una pérdida de masa total poco significativa de apenas 0.06 mg ~ 0.2%. Consecuentemente podemos decir que la sublimación del óxido de rutenio se minimiza considerablemente usando un flujo de nitrógeno.

Debido a la gran diferencia observada de la pérdida de masa en función de la atmósfera utilizada, centramos nuestra atención fundamentalmente en los tratamientos térmicos realizados en flujo de oxígeno. Con este propósito se realizaron nuevas medidas de TG simultáneamente con un análisis térmico diferencial (DTA). Esta vez el estudio fue realizado en un rango mayor de temperaturas (hasta  $1060^\circ\text{C}$ ) y en una muestra que recibió los mismos tratamientos de calcinación de la TG anterior. Es importante recordar que después de este procedimiento ya ocurre la formación parcial de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , la cuál vendrá acompañada del proceso de oxidación y posterior sublimación del óxido de rutenio. Por lo tanto, los experimentos que se realizan a continuación describen la evolución del sistema a partir de esta situación inicial.

Los estudios de DTA y TG fueron realizados siguiendo el siguiente procedimiento

- (AB) aumento de la temperatura desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $1060^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$
- (BC) isoterma a  $1060^\circ\text{C}$  durante 1 hora;
- (CD) disminución de la temperatura desde  $1060^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$
- (DE) isoterma a  $800^\circ\text{C}$  durante 30 minutos;
- (EF) disminución de la temperatura desde  $800^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Desde el inicio fue utilizado un flujo de oxígeno de 100 ml/min mezclado con 20 ml/min de aire sintético. Ambas curvas DTA y TG presentan cuatro intervalos de temperaturas marcados por transiciones termodinámicas importantes; los intervalos de temperatura son indicados con líneas verticales en la Fig. 28.

Un análisis de la curva  $d(\text{TG})/dt$  indicó un aumento (desde  $900^\circ\text{C}$  hasta  $990^\circ\text{C}$ ) de la temperatura a partir de la cual comienza la pérdida de masa en relación a la TG realizada anteriormente. Esta diferencia esta asociada al tipo de óxido utilizado (ver Fig. 21). Los resultados de DTA y TG que merecen ser destacados, fueron encuadrados en intervalos de temperaturas y enumerados de 1  $\rightarrow$  4.

- 1) ( $143^\circ\text{C} \rightarrow 711^\circ\text{C}$ ) Se observa una ligera pérdida de masa en la TG.

Como fue discutido anteriormente una pérdida inicial de masa está relacionada con la pérdida de agua (proceso endotérmico), similar a como ocurre en el óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ -II [96, 98, 99].

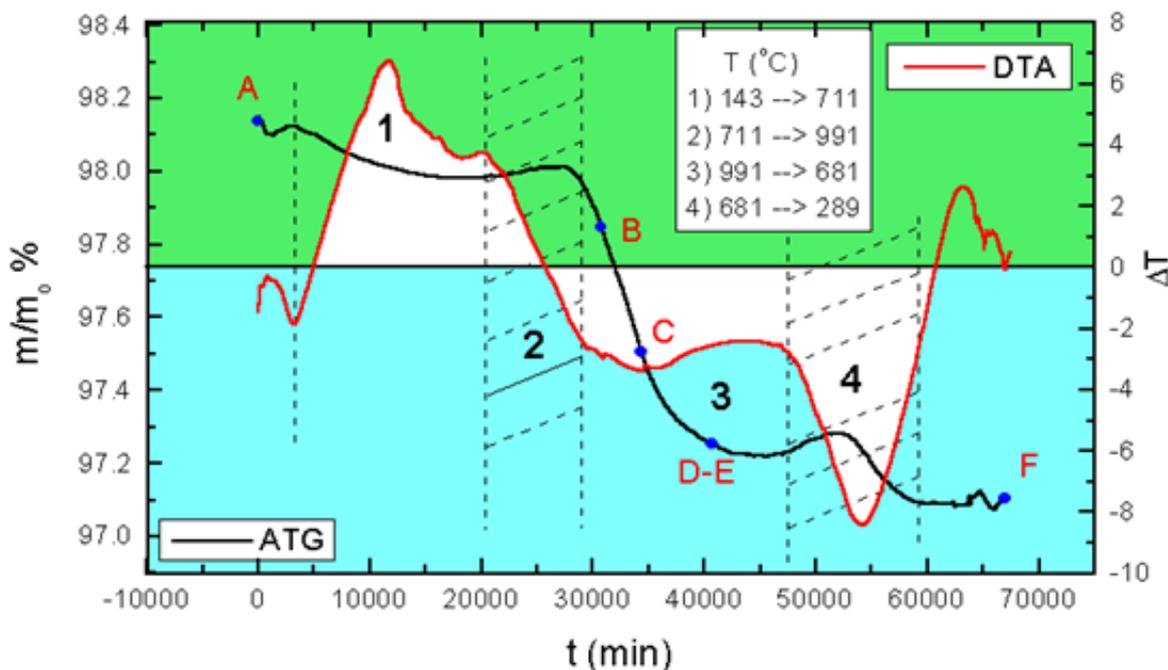
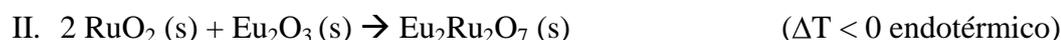


Fig. 28 – Estudios de TG y DTA en función del tiempo para una muestra cerámica de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en flujo de oxígeno.

- 2) ( $711^\circ\text{C} \rightarrow 991^\circ\text{C}$ ) Se observa un discreto aumento de la masa en la TG.

Dicho aumento puede ser entendido en términos de la oxidación del óxido de rutenio IV en una atmósfera oxidante [96]. En este rango de temperaturas también ocurre la formación de compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Consecuentemente es de esperar la superposición de ambos procesos



- 3) ( $991^\circ\text{C} \rightarrow 1060^\circ\text{C}$ , 1 h  $\rightarrow 681^\circ\text{C}$ ) La sublimación de los óxidos  $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$  comienza a ser significativa cuando la temperatura se aproxima a  $991^\circ\text{C}$  y expresiva por encima de  $1000^\circ\text{C}$ . Lo que explica la disminución abrupta de la masa en la curva TG. Sin embargo, la señal endotérmica con un mínimo poco definido en la curva DTA ( $\sim 1060^\circ\text{C}$ ) es debido a la superposición de dos procesos termodinámicamente diferentes I y II.
- 4) ( $681^\circ\text{C} \rightarrow 289^\circ\text{C}$ ) Se observa un discreto aumento de la masa, relacionado con el pico endotérmico observado en la curva DTA. Nosotros asociamos el aumento inicial en el rango de temperatura ( $990^\circ\text{C} \rightarrow 850^\circ\text{C}$ ) al proceso de oxidación del  $\text{RuO}_2$ . Sin embargo, debido

a la baja temperatura donde se alcanza el máximo ( $T < 600^\circ \text{C}$ ) no podemos descartar que también ocurra la oxidación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$



No fue posible estimar el contenido de oxígeno del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$  debido a que este proceso está solapado por la oxidación del  $\text{RuO}_2$  y posterior sublimación de los óxidos  $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$ .

Del análisis de todas las curvas TG y la curva DTA, junto con el estudio realizado previamente a temperaturas relativamente bajas, iniciamos la fabricación de dos grupos de muestras siguiendo el procedimiento que se describe en la próxima Sección.

### 3.5 Tratamientos térmicos y atmósferas aplicadas

Considerando que por debajo de  $\sim 990^\circ \text{C}$  la pérdida de masa no está asociada al proceso de sublimación del  $\text{RuO}_2$ -II, las cantidades adecuadas de óxidos de partida fueron mezcladas y calcinadas a  $960^\circ \text{C}$  durante 12 horas al aire. Al igual que en casos anteriores entre tratamientos térmicos, las muestras fueron maceradas durante una hora hasta conseguir un polvo fino y homogéneo. Posteriormente fueron prensadas en forma de pastillas de 1 cm de diámetro, aplicándose una presión de  $4.5 \text{ ton/cm}^2$ . La presión fue seleccionada después de un estudio de densidad en función de la presión aplicada, que indicó saturación de la densidad por encima de  $5 \text{ ton/cm}^2$ .

Un segundo tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a  $1010^\circ \text{C}$  durante 10 horas garantiza la continuidad de la reacción II, al tiempo que no se incurre en la sublimación del óxido de Rutenio. La síntesis fue realizada a  $1060^\circ \text{C}$  en flujo de oxígeno (muestra a4) y nitrógeno (muestra a5) durante 10 horas. Las muestras fueron enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente a una velocidad de  $1^\circ \text{C/min}$  (ver Ilustración 4).

Con la técnica de DRX fue posible acompañar el proceso de formación de ambas muestras. Luego utilizando el método de Rietveld, se pudo determinar los diferentes parámetros estructurales. El estudio de DRX mostró que todas las reflexiones intensas correspondían a una estructura cúbica tipo-pirocloro (grupo espacial  $Fd3m$ ) con un parámetro de red a  $\sim 10.25786$  (1) Å, correspondiente a la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . El análisis Rietveld también reveló que en la muestra sinterizada en atmósfera de  $\text{N}_2$  aún estaba presente, aunque en ínfima cantidad, el  $\text{RuO}_2$ . Sin embargo en ambos casos la fase no deseada con composición  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  fue reducida significativamente (menos de un 8 % del volumen) y la cristalinidad de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  aumentó considerablemente como se puede apreciar en la Fig. 29. Consecuentemente, podemos

afirmar que el procedimiento utilizado conduce a muestras policristalinas de composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

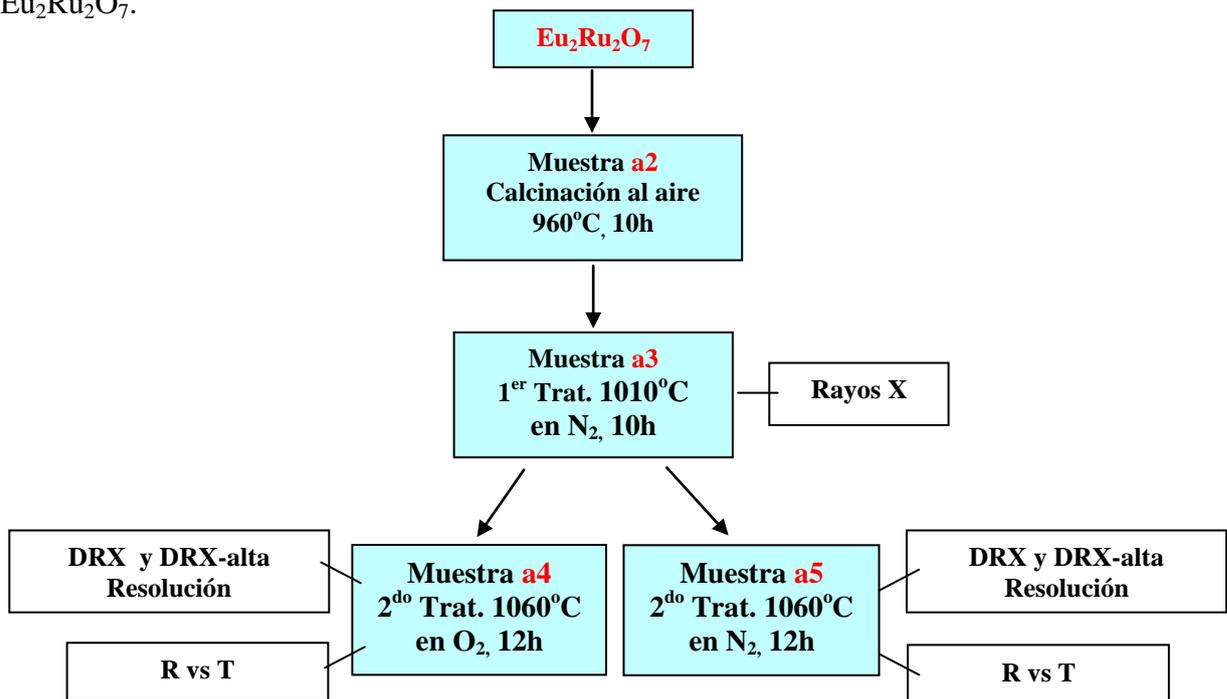


Ilustración 4. Secuencia de tratamientos térmicos utilizados en la preparación de las muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En los casos donde se aplicó  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  se utilizó un flujo de 100 ml/min. Se indica en cada paso los estudios realizados.

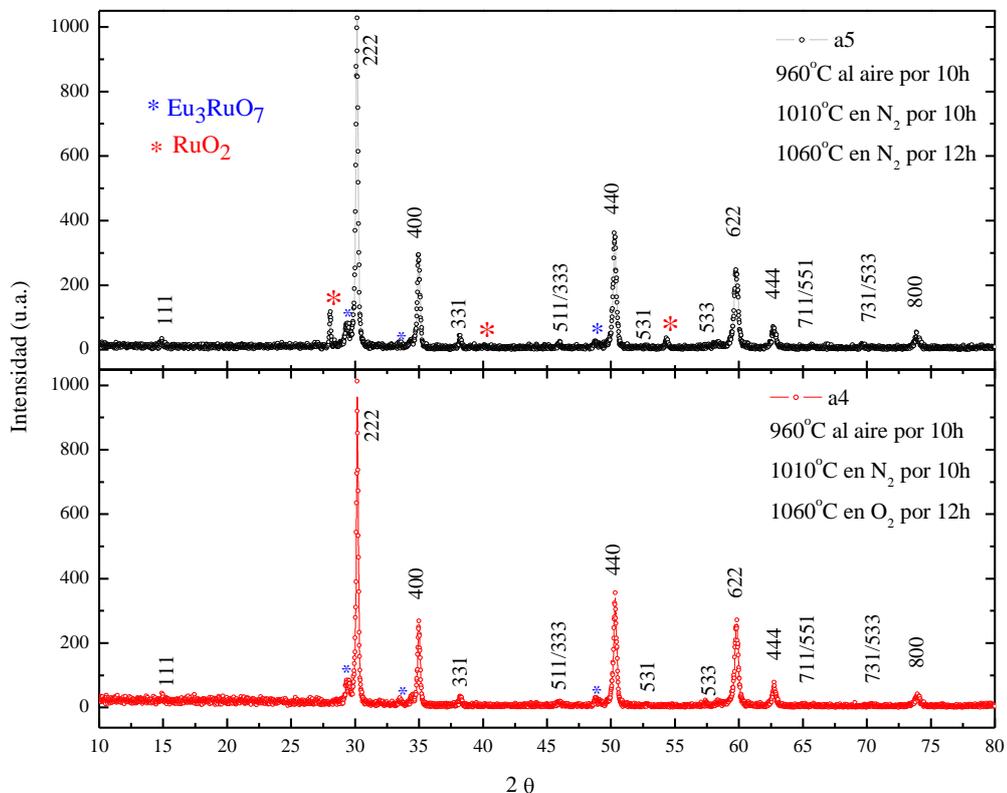


Fig. 29 - DRX de la muestra Euc03 y ajuste de Rietveld. Se señalan las reflexiones de la estructura tipo pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Las pequeñas reflexiones marcadas con (\*) pertenecen a la fase  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  y  $\text{RuO}_2$ .

A través del análisis del patrón de DRX es posible investigar, en primera aproximación, la estequiometría de oxígeno de un compuesto con estructura tipo pirocloro, debido a una peculiaridad estructural. Los pirocloros pueden presentar vacantes de oxígeno que van acompañadas de pequeños desplazamientos de los cationes del sitio A [67]. La presencia de la reflexión (442) y el desdoblamiento de la reflexión (662) son indicativos de desorden y deficiencias de oxígeno de la subred  $\text{A-O}_{8b}$ . Esta situación fue ejemplificada en la Fig. 30 para los compuestos  $\text{PbNbRu}_2\text{O}_7$  y  $\text{Bi-M-Nb-O}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Co, Fe, Ni, Mn, Cu y Cr}$ ) [48, 100].

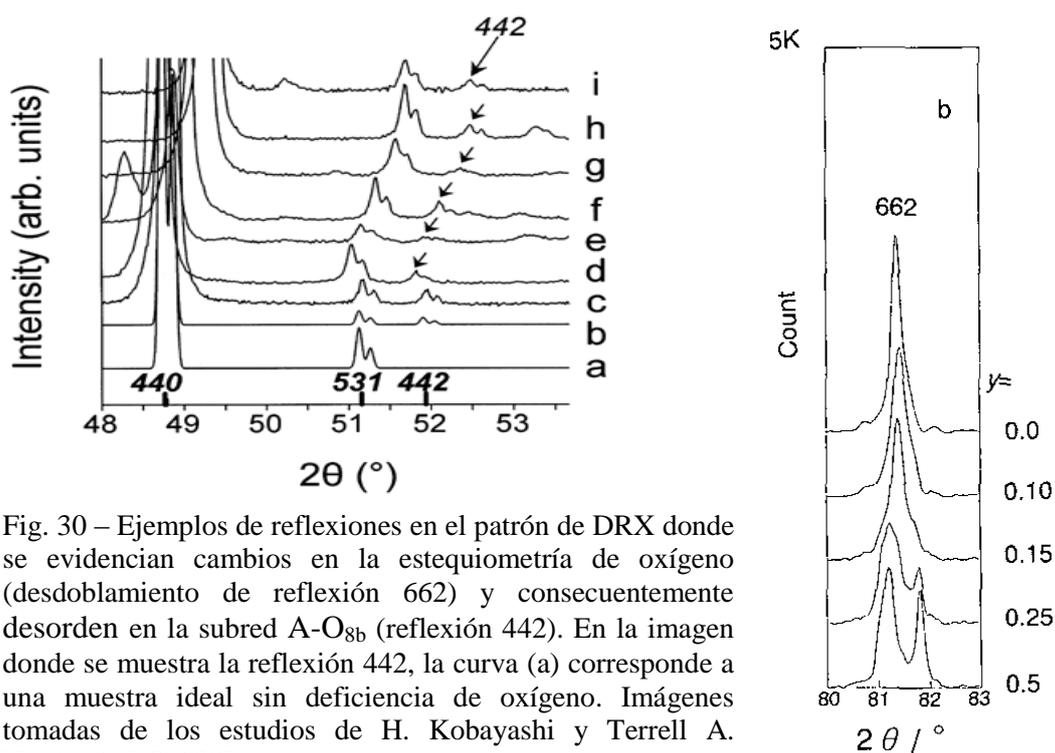


Fig. 30 – Ejemplos de reflexiones en el patrón de DRX donde se evidencian cambios en la estequiometría de oxígeno (desdoblamiento de reflexión 662) y consecuentemente desorden en la subred  $\text{A-O}_{8b}$  (reflexión 442). En la imagen donde se muestra la reflexión 442, la curva (a) corresponde a una muestra ideal sin deficiencia de oxígeno. Imágenes tomadas de los estudios de H. Kobayashi y Terrell A. Vanderah [48, 100].

Consecuentemente estudiando las reflexiones específicas donde se evidencian estos cambios estructurales, se puede inferir el contenido de oxígeno. Con el objetivo de determinar de la manera más precisa posible la estequiometría de oxígeno fueron realizadas medidas de difracción de rayos-X de alta resolución. Los resultados son mostrados en la Fig. 31.

Como se puede comprobar no se observó el desdoblamiento de la reflexión (662) que indica la presencia de vacantes de oxígenos. Por lo que podemos inferir que las muestras a5 y a4 presentan un elevado contenido de oxígeno dentro de nuestro límite de resolución  $x < 0.15$ . La reflexión (422) se encuentra por debajo del límite de resolución por difracción de rayos-X. Sin embargo, usando rayos-X de alta resolución es posible indexar esta reflexión aunque también cerca del límite de resolución. El resultado anterior indica que el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pudiera presentar cierto grado de desorden asociado a una ligera falla en la estequiometría de oxígeno, aunque sería muy pequeña  $x < 0.15$ .

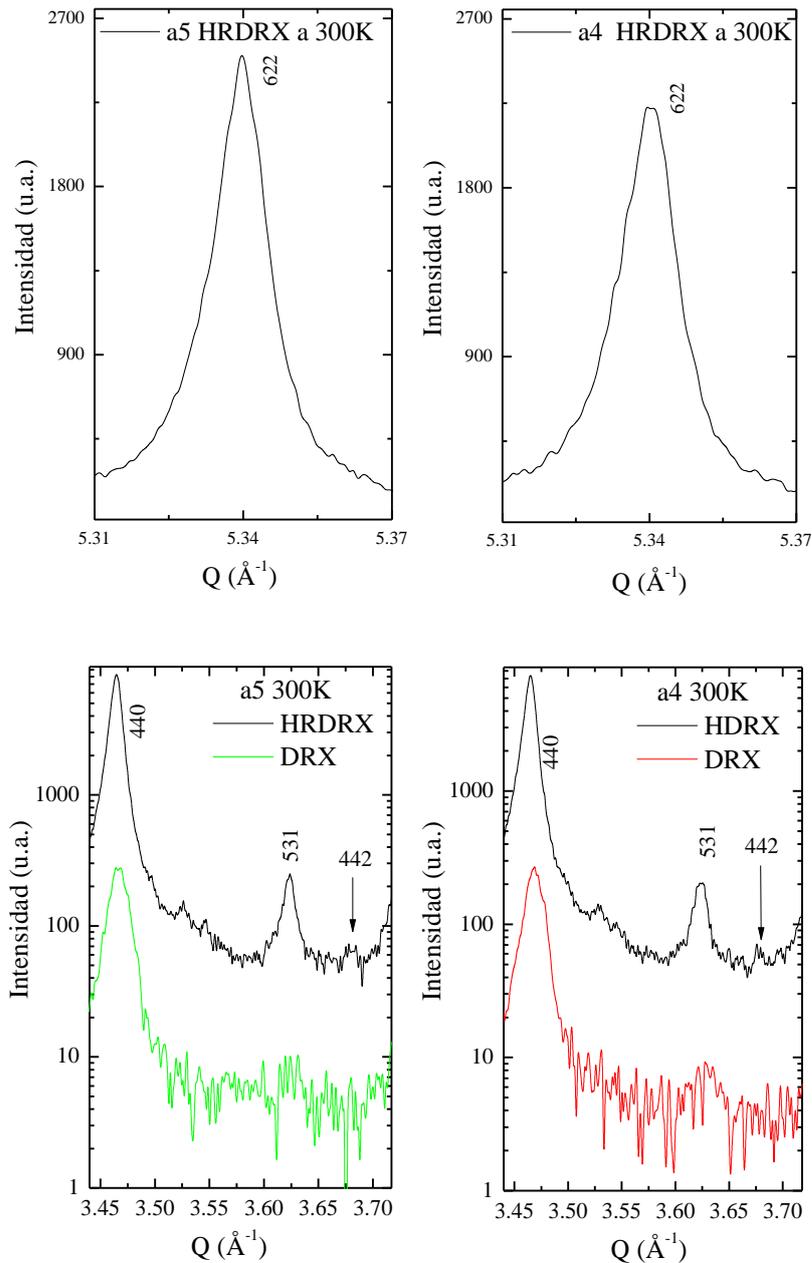


Fig. 31 – Reflexiones (442) y (662) de las muestras a4 y a5, determinadas por difracción de rayos X de alta resolución.

Una vez que ha sido establecido el camino que conduce a muestras policristalinas del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$  con un elevado grado de estequiometría en el contenido de oxígeno  $x < 0.15$ , procedemos a la sinterización de un nuevo grupo de muestras ampliando los tiempos de tratamientos y disminuyendo el flujo, como se muestra en la Ilustración 5.

El estudio de DRX de las muestras Euc03 mostró nuevamente la formación de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  con estructura cúbica tipo-pirocloro y parámetro de red a  $\sim 10.25786$  (1) Å, donde se evidenció una mayor cristalización de las muestras. De esta vez, la fase minoritaria  $\text{Eu}_3\text{RuO}_7$  no fue detectada, como se puede apreciar en la Fig. 32.

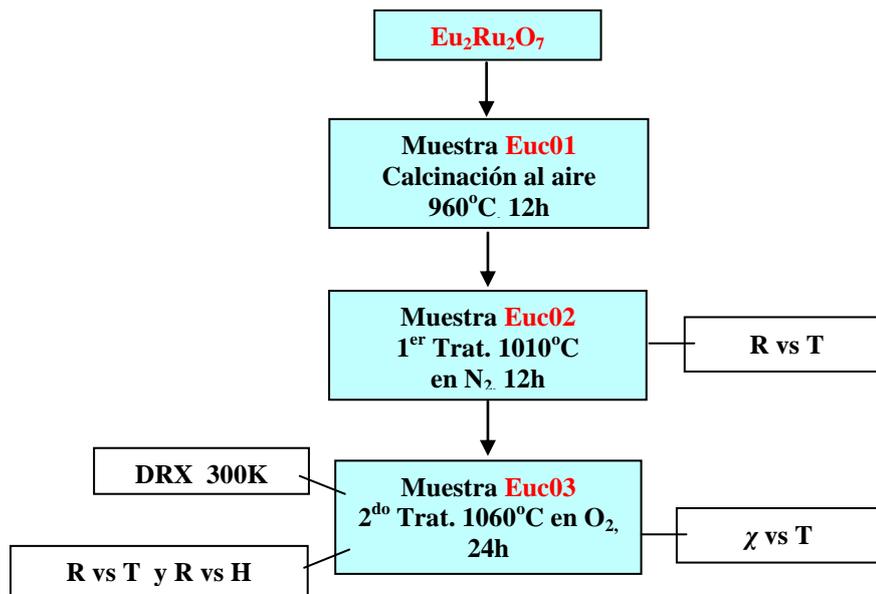


Ilustración 5. Secuencia de tratamientos térmicos utilizados en la preparación de muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En los casos donde se aplicó  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  se utilizó un flujo de 40 ml/min. Se indica en cada paso los estudios que se realizaron.

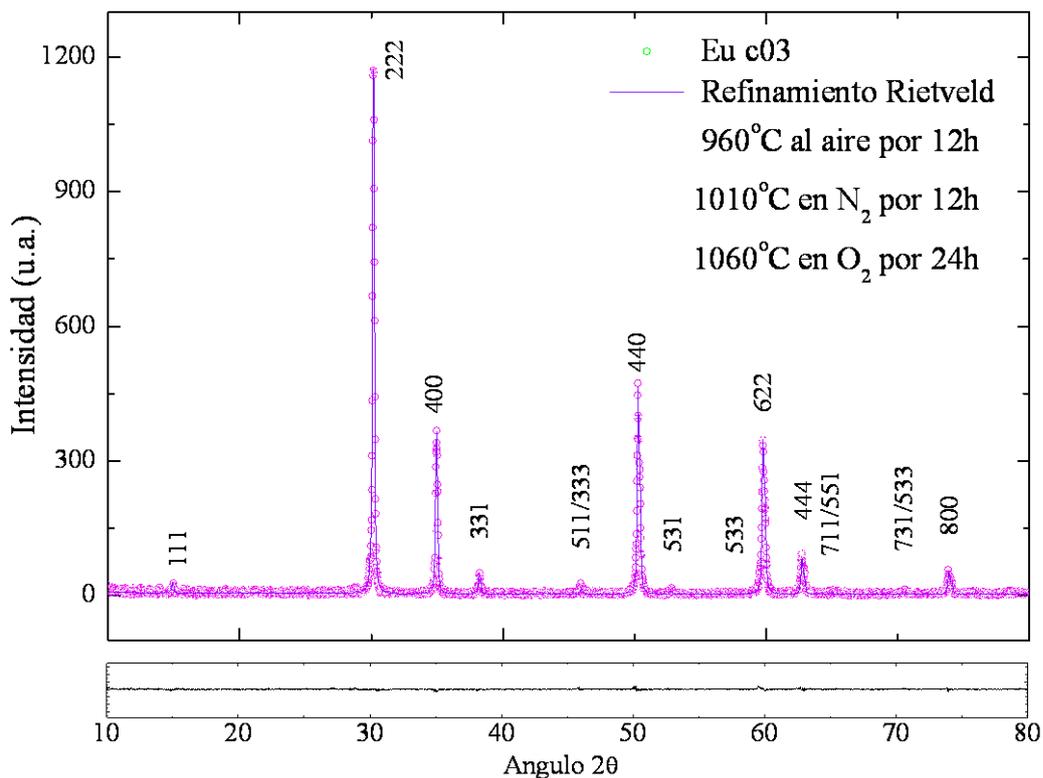


Fig. 32 – DRX de la muestra Euc03 y ajuste de Rietveld. Se señalan las reflexiones de la estructura tipo pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Un punto importante que conduce a la total eliminación de la fase no deseada fue pesar un 4% en exceso de  $\text{RuO}_2$ -II. El análisis del diagrama de fase (ver Fig. 24) indica que un exceso de  $\text{RuO}_2$  favorece la formación de la fase  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  más rutenio metálico. Una vez que se alcanza

una elevada policristalinidad del compuesto, el exceso de Ru puede ser eliminado realizando un tratamiento en flujo de oxígeno por encima de  $1000^\circ\text{C}$ , como sugieren nuestras curvas de TG.

### 3.6 Procedimientos a volumen cerrado

Después de una ardua y fructífera tarea a través de la cual se consiguió fabricar muestras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  policristalinas y estequiométricas, pusimos en marcha el estudio de otra vía alternativa que también resultó en muestras puras de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Luego de realizar innumerables pruebas y como resultado de la experiencia acumulada fue descubierto otro procedimiento de preparación, el cual describimos brevemente a continuación.

Los óxidos de partida fueron macerados durante una hora hasta conseguir un polvo fino y homogéneo. Luego se prensó una pastilla que fue encapsulada al vacío en una ampulita de cuarzo.

El ampulita fue calentada hasta  $1150^\circ\text{C}$  rápidamente a  $\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$  y luego se mantuvo a esta temperatura durante 54 horas. Una vez finalizado el tratamiento la muestra fue enfriada lentamente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta temperatura ambiente.



Fig. 33 – Capsula de cuarzo al vacío con muestra de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  dentro.

Como se puede observar en la Fig. 33, aplicando un vacío de  $10^{-3}$  mbar no ocurre la sublimación del óxido de rutenio. La masa de la muestra no varía después del tratamiento térmico a  $1150^\circ\text{C}$ . Tampoco se observó la deposición del óxido de rutenio sobre el tubo de cuarzo indicando una vez más que el proceso de sublimación no tuvo lugar. La razón es que se produce la sublimación de apenas una pequeña cantidad de óxido de rutenio, saturando la atmósfera, lo cual hace más lenta la sublimación. Finalmente, para garantizar la estequiometría de oxígeno y eliminar el posible exceso de óxido de  $\text{RuO}_2$  (como indica el diagrama isotérmico de la Fig. 24) realizamos un tratamiento térmico al aire a  $1060^\circ\text{C}$ .

El patrón de difracción de rayos-X de la muestra obtenida por este camino, muestra las reflexiones de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y los parámetros estructurales obtenidos son idénticos a los obtenidos por HRDRX en las muestras a4-a5 y los rayos-X de la muestra Euc03, como se muestra en la Fig. 34. Esta vía aunque encierra cierta dificultad constituye una vía alternativa efectiva e igualmente válida para obtener muestras policristalinas libres de fases espurias.

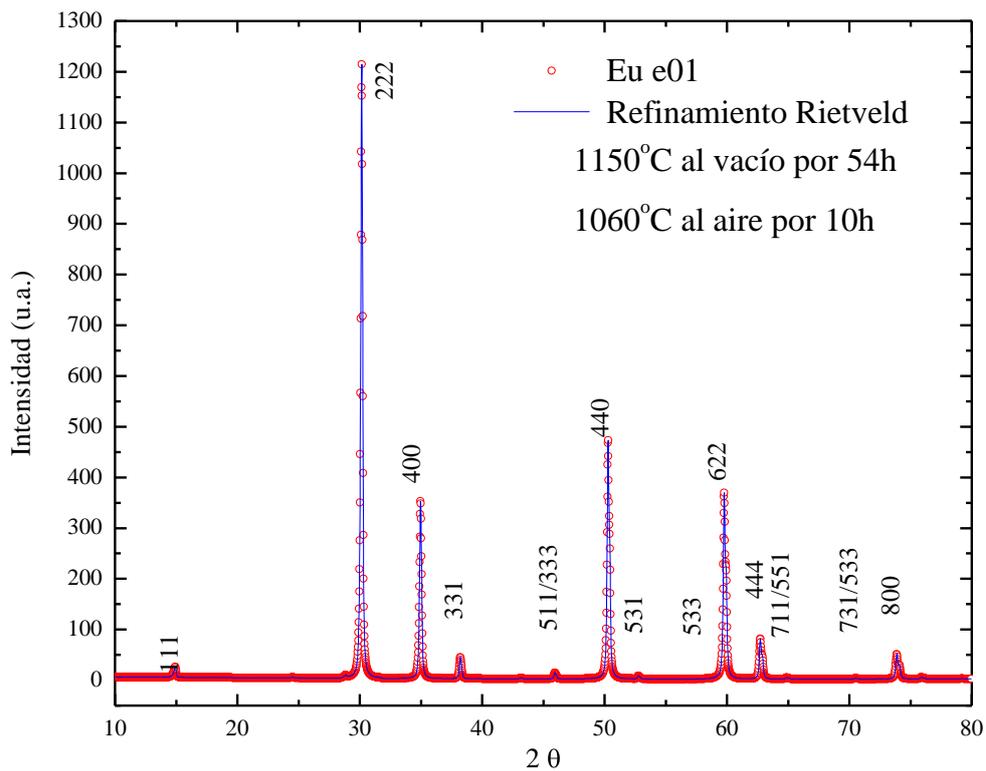


Fig. 34 – Patrón de DRX de muestra de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  fabricada en ámpula de cuarzo al vacío.

En conclusión, hemos reportado dos caminos que conducen hacia muestras policristalinas puras con composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Este resultado es relevante teniendo en cuenta las dificultades que presupone la fabricación de muestras puras usando óxido de rutenio IV. También queremos resaltar que los compuestos a base de rutenio que comúnmente se reportan y caracterizan en la literatura presentan un cierto grado de fases no deseadas ( $\leq 10\%$ ).

## Capítulo 4

### Estructura, propiedades magnéticas y eléctricas de $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

En este capítulo presentamos los resultados experimentales que permitieron realizar la caracterización estructural, físico-química y electrónica del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . El procesamiento, interpretación y discusión de los resultados fueron llevados a cabo usando los formalismos teóricos descritos en el Capítulo 2.

#### 4.1 Propiedades estructurales

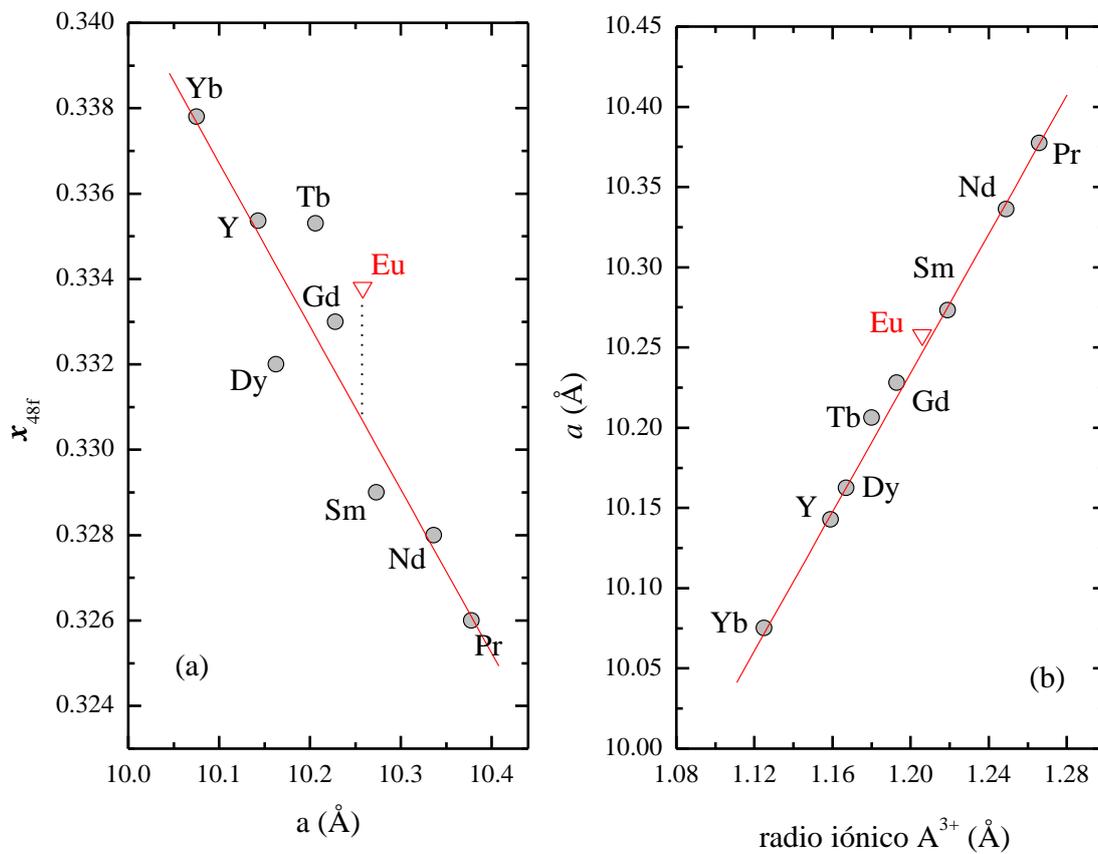
Como resultado del gran esfuerzo que fue realizado, para implementar y descubrir el procedimiento que conduce a la preparación de cerámicas con elevada pureza y estequiometría controlada, se obtuvieron muestras policristalinas de excelente calidad, libres de fases espurias y óxidos precursores.

Los parámetros estructurales, obtenidos del refinamiento Rietveld usando los datos de difracción de rayos -X de alta resolución, colectados a 300 K y 5 K, fueron listados en la Tabla IV.

Como se puede observar del análisis de los resultados tabulados, el parámetro posicional  $x_{48f}$  a 5 K y 300 K permanece prácticamente invariable. Otra observación importante es que la contracción del parámetro de red, con la disminución de la temperatura hasta 5 K, afecta prácticamente por igual las distancias de enlace  $\text{Eu-O}_{48f}$  y  $\text{Ru-O}_{48f}$ . Consecuentemente no se observaron variaciones significativas del ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  a 5K y 300 K. Por lo tanto, el parámetro  $\Theta$  que mide la distorsión del octaedro (ver Sección 2.1), no cambia significativamente a bajas temperaturas.

Tabla IV. Detalles estructurales del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  obtenidos del refinamiento de los HRDRX realizados a 300 K y 5K, usando el método Rietveld.

	$\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$
T(K)	5	300
$a$ (Å)	10.2444	10.25786
$x_{48f}$	0.3337(2)	0.3338(2)
Ru-O <sub>48f</sub>	2.0037(13)	2.007(2)
Eu-O <sub>48f</sub>	2.4864(16)	2.489(3)
Eu-O <sub>8f</sub>	2.2179852(8)	2.2208917(9)
Ru-Ru	3.62194(2)	3.62670(1)
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	97.96(15)	98.00(13)
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	82.04(7)	82.00(12)
$\Theta$	0.9903	0.9902
R <sub>B</sub> (%)	2.10	2.57
$\chi^2$ (%)	3.20	2.51

Fig. 35 - Comparación de los parámetros estructurales obtenidos a 5 K para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y los publicados en las referencias [47, 48, 71] para otros Ru-pirocloro  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (A = Tierras raras).

En la Fig. 35, Fig. 36 y Fig. 37 presentamos las diferentes tendencias observadas a 300 K para el parámetro posicional, las distancias de enlace y los ángulos de enlace, respectivamente, en función del parámetro de red para la serie  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Tierras raras}$ ) [47, 48, 71]. Hemos usados un triángulo para identificar nuestros resultados del resto de los datos.

Como se puede apreciar en la Fig. 35b el parámetro de red  $a$  en función del radio iónico de las tierras raras  $\text{A}^{3+}$  (cuando estas se encuentran 8-coordinadas) exhibe un comportamiento lineal obedeciendo la ley de Vegard [101]. Sin embargo el parámetro posicional  $x_{48f}$  en función del parámetro de red en algunos casos se aparta de la linealidad, como se observa en la Fig. 35a.

Esta desviación pudiera estar relacionada con las diferentes distribuciones electrónicas, electronegatividad y características específicas del enlace que se establece entre los  $\text{O}_{48f}$  y cada una de las tierras raras.

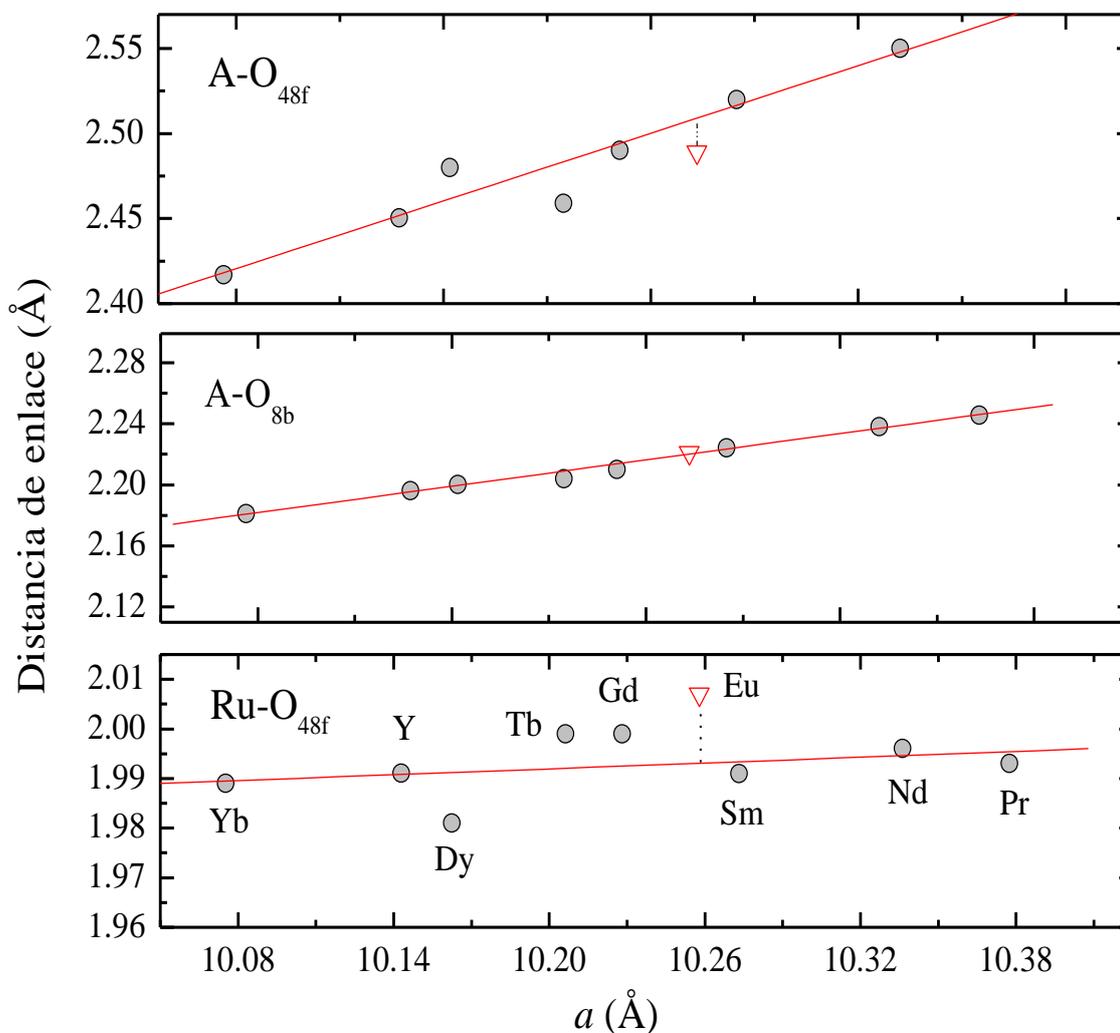


Fig. 36 - Distancias de enlaces  $\text{A-O}_{48f}$ ,  $\text{A-O}_{8b}$  y  $\text{Ru-O}_{48f}$  para la serie  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Tierras raras}$ ) según las referencias [47, 48, 71]. Los valores para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  son los obtenidos en este estudio.

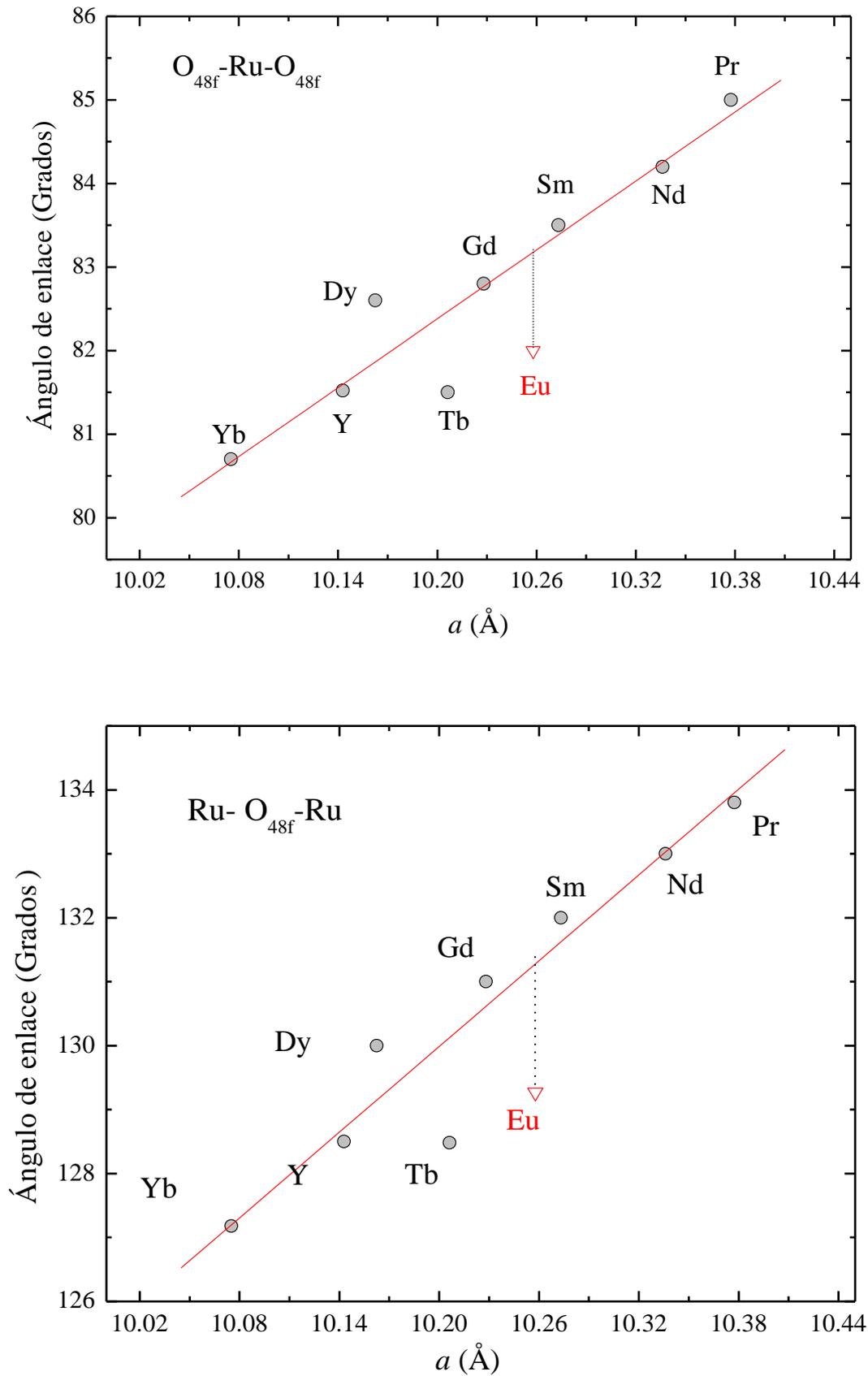


Fig. 37 - Comparación de ángulos de enlaces obtenidos para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  con las publicados en las referencias [47, 48, 71] para otros Ru-pirocloro  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Tierras raras}$ ).

En el caso del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se observó una desviación positiva del valor esperado para  $\chi_{48f}$ . Este resultado es un reflejo directo del aumento de la distancia de enlace Ru-O<sub>48f</sub> y consecuentemente una disminución de la distancia Eu-O<sub>48f</sub>. Resulta evidente que los oxígenos O<sub>48f</sub> se encuentran ligeramente alejados de los iones de Rutenio y más cercanos a los iones de europio (ver Fig. 36). Sin embargo la distancia Eu-O<sub>8b</sub> sigue la tendencia esperada dentro de la serie. Consecuentemente, los ángulos de enlace O<sub>48f</sub>-Ru-O<sub>48f</sub> también son menores que lo esperado como se puede apreciar en la Fig. 37. De manera que la distorsión  $\Theta$  que experimenta el octaedro de RuO<sub>6</sub> es mayor que la que le correspondería a este compuesto. Esto se traduce en un octaedro de rutenio que experimenta una compresión mayor a lo largo de uno de los ejes  $C_3$  y por tanto obtenemos un octaedro menos regular.

Como será discutido posteriormente estas características estructurales, junto con la distribución electrónica, convierten al compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en un caso especial dentro de la familia de pirocloros con tierras raras. Teniendo esto en consideración procederemos al estudio de las propiedades físicas del compuesto.

## 4.2 Propiedades magnéticas – susceptibilidad dc

Con el objetivo de estudiar las propiedades magnéticas del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se realizaron medidas de susceptibilidad-dc ( $\chi_{dc}$ ) usando diferentes campos magnéticos aplicados, en un rango de temperatura entre 5K y 300K.

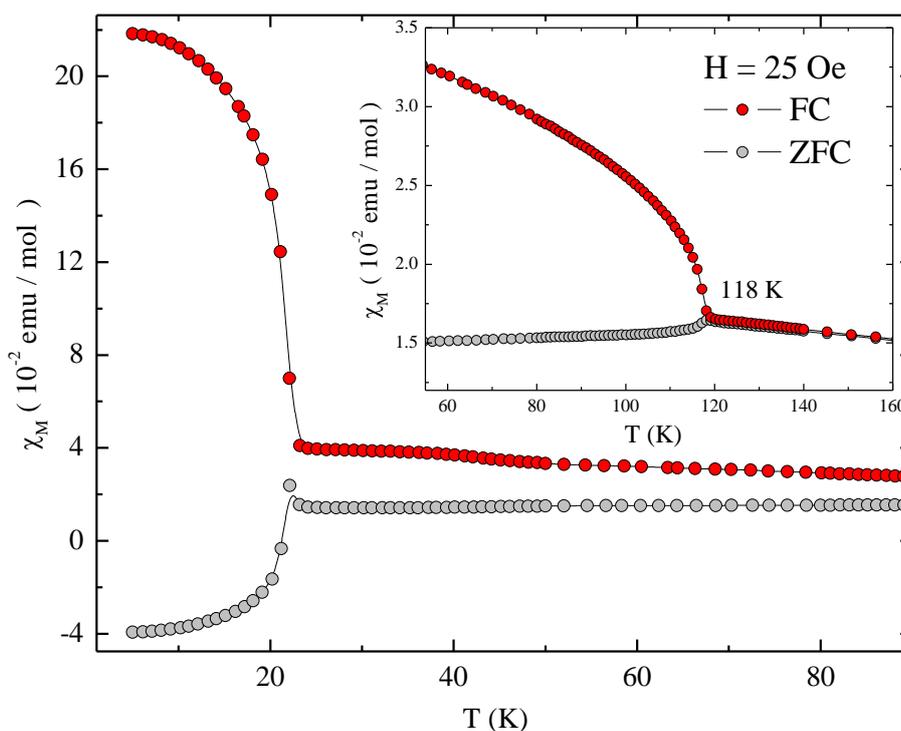


Fig. 38 - Dependencia de la susceptibilidad-dc con la temperatura para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en régimen FC y ZFC, con un campo magnético aplicado de 25 Oe.

En la Fig. 38 presentamos las medidas realizadas a 25 Oe, en régimen ZFC y FC. Las curvas de susceptibilidad exhiben una divergencia por debajo de 118 K como muestra el detalle de la Fig. 38. A esta misma temperatura se observa un pequeño pico en la curva de susceptibilidad medida en condiciones ZFC. Con el decrecimiento de la temperatura aparece un segundo pico a  $\sim 23$  K seguido de un decrecimiento de la susceptibilidad, mientras que en régimen FC se observa un aumento de la susceptibilidad por debajo de esta temperatura hasta saturar en  $\sim 0.22$  emu/mol. Las temperaturas donde se observaron las transiciones magnéticas  $T_1 = 118$  K y  $T_2 = 23$  K son coincidentes con las reportadas por Taira y colaboradores [102]. Sin embargo, no existe un análisis cuantitativo previo que explique el origen de estas transiciones magnéticas.

Para investigar el origen de la divergencia observada entre las curvas FC y ZFC a 23K, realizamos un estudio de la susceptibilidad en función del campo magnético aplicado. Los resultados obtenidos en régimen FC y ZFC, usando campos de 10, 25, 50, 100 y 200 Oe, se muestran en las Fig. 39 y Fig. 40, respectivamente. Las medidas fueron realizadas con mucho cuidado para garantizar que el campo remanente en las bobinas del SQUID fuese el más pequeño posible  $\sim -4$  Oe. Para ello se realizaron especiales y cuidadosos ciclos de desmagnetización entre cada medición.

La magnitud de la transición, en régimen FC, disminuye gradualmente con el aumento del campo magnético aplicado. El valor de la susceptibilidad molar a 5 K disminuye desde  $\sim 0.26$  emu/mol hasta 0.08 emu/mol, usando campos magnéticos de 10 Oe y 200 Oe, respectivamente.

En régimen ZFC la temperatura de transición disminuye y la susceptibilidad aumenta aproximándose a su análoga en régimen FC. Este comportamiento se observa claramente en la Fig. 40 para campos magnéticos de 100 y 200 Oe. Las tendencias descritas son características de un sistema vidrio de spin. Sin embargo también se observaron transiciones hacia valores negativos (diamagnetismo) para 50, 25 y 10 Oe en las curvas de susceptibilidad ZFC, algo inesperado para un sistema vidrio de espín convencional.

Para intentar determinar si el origen de esta anomalía es intrínseco de la muestra realizamos un experimento especial usando el SQUID. En la Fig. 41 presentamos una medida de voltaje del SQUID (proporcional a la magnetización de la muestra) en función de la temperatura en régimen ZFC, sin movimiento de la muestra. A diferencia de una medida rutinaria de susceptibilidad, en este caso, la muestra se mantiene en una posición fija dentro de la bobina de detección. Este tipo de procedimiento se recomienda para eliminar la presencia de posibles artefactos experimentales generados durante la medida como resultado del desplazamiento, en el interior de la bobina de detección del SQUID, de una muestra con una magnetización no

homogénea [103, 104]. De esta manera es posible determinar con precisión la polaridad real de la señal que está siendo detectada durante la medida de susceptibilidad.

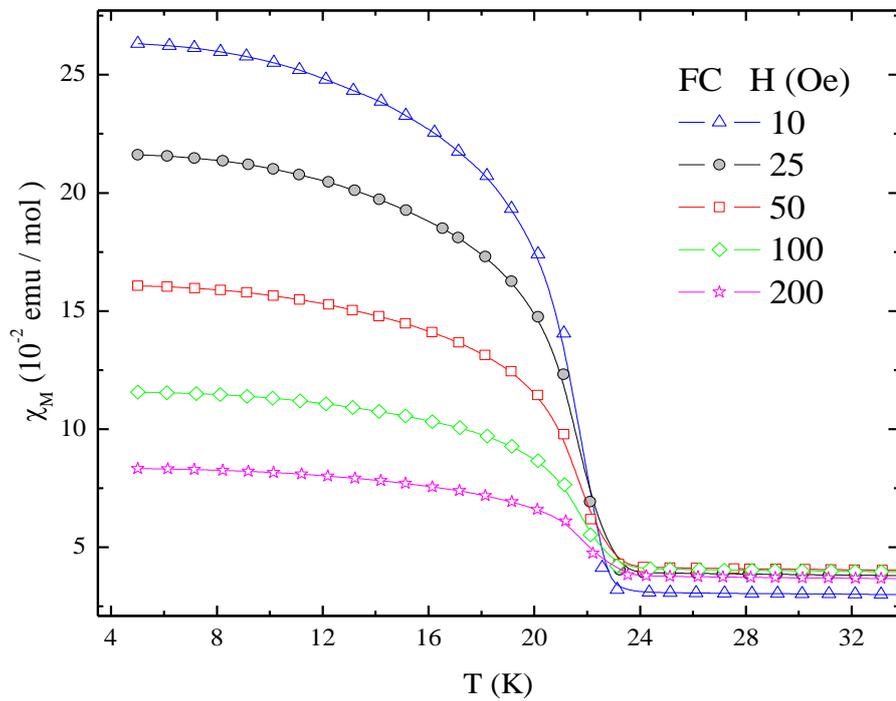


Fig. 39 - Dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético aplicado, para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en régimen FC.

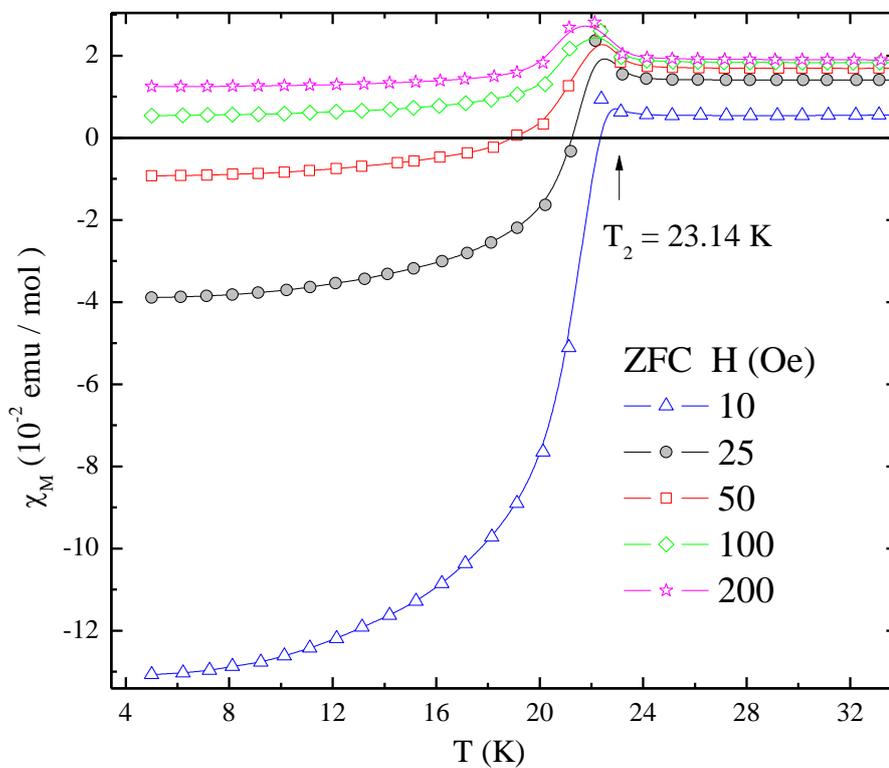


Fig. 40 - Dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético aplicado, para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en régimen ZFC.

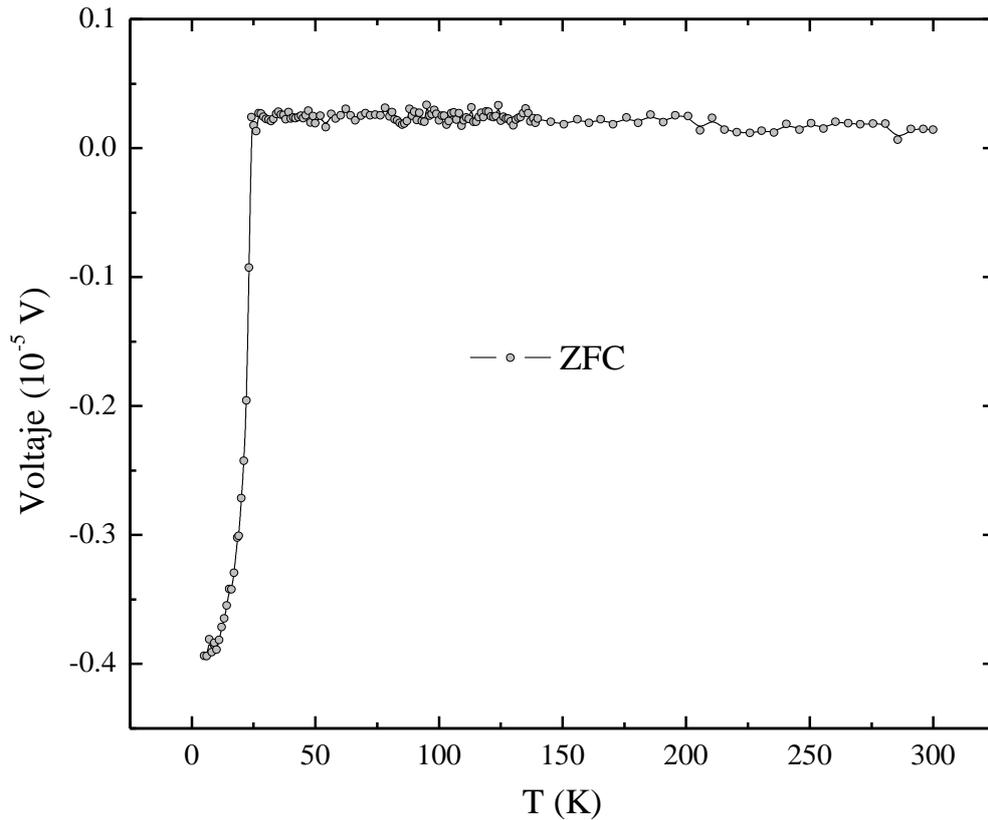


Fig. 41 - Medida de voltaje en función de la temperatura usando el SQUID y manteniendo la muestra en una posición fija en el interior de las bobinas detectoras.

Como se puede observar en la Fig. 41 la susceptibilidad permanece positiva por encima de la temperatura de transición  $T_2$  y cae hacia valores negativos por debajo de la misma, demostrando que esta caída es debido a una magnetización real del material. La discusión acerca del origen de este comportamiento anómalo requiere del análisis de otros factores y será retomada en la Sección 4.3.

Por otra parte la temperatura de transición  $T_1 = 118$  K, donde comienza la divergencia entre las curvas de susceptibilidad realizadas en régimen FC y ZFC, es mayor en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  que en el compuesto  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $T_G = 76 \pm 2$  K) siendo itrio (Y) una tierra rara diamagnética [105]. En la Tabla V presentamos, a manera de comparación, los parámetros estructurales para los compuestos  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  medidos a 300 K. El análisis Rietveld para ambos compuestos muestra que los valores de la distancia Ru-Ru y la longitud de enlace Ru- $\text{O}_{48f}$  son ligeramente menores en el compuesto con Y. De manera que, las interacciones magnéticas de intercambio a lo largo del camino Ru- $\text{O}_{48f}$ -Ru y/o las interacciones directas Ru-Ru son mayores para el  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Esta situación no explica por qué la temperatura  $T_1$  se mueve hacia un valor mayor para el compuesto con Eu, incrementando en  $\sim T_G / 2$ . Si bien el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  presenta un ángulo de enlace Ru- $\text{O}_{48f}$ -Ru ligeramente mayor que el

compuesto  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (aproximadamente  $0.8^\circ$ ), esta diferencia no justifica el gran aumento de la temperatura de transición magnética (ver Fig. 42).

Tabla V Distancias interatómicas (Å), parámetro posicional  $x(48f)$  y ángulos de enlace (DEG) para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

	$\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7^{(a)}$	$\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7^{(b)}$
T(K)	300	295
$a$ (Å)	10.25786	10.1429
$x_{48f}$	0.3338(2)	0.33536 (3)
$x_{48f}^c$	0.33379	0.33535
$R_B$ (%)	2.57	-
$\chi^2$ (%)	2.51	-
Ru-O <sub>48f</sub>	2.007(2)	1.9911(1)
A-O <sub>48f</sub>	2.489(3)	2.4503(2)
A-O <sub>8b</sub>	2.2208917(9)	2.19601(3)
Ru-Ru	3.62670(1)	3.58605(2)
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	98.00(13)	98.48
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	82.00(12)	81.52
Ru-O <sub>48f</sub> -Ru	129.27	128.45(2)

(a)- Este estudio, c-calculado, (b) Ref [106]

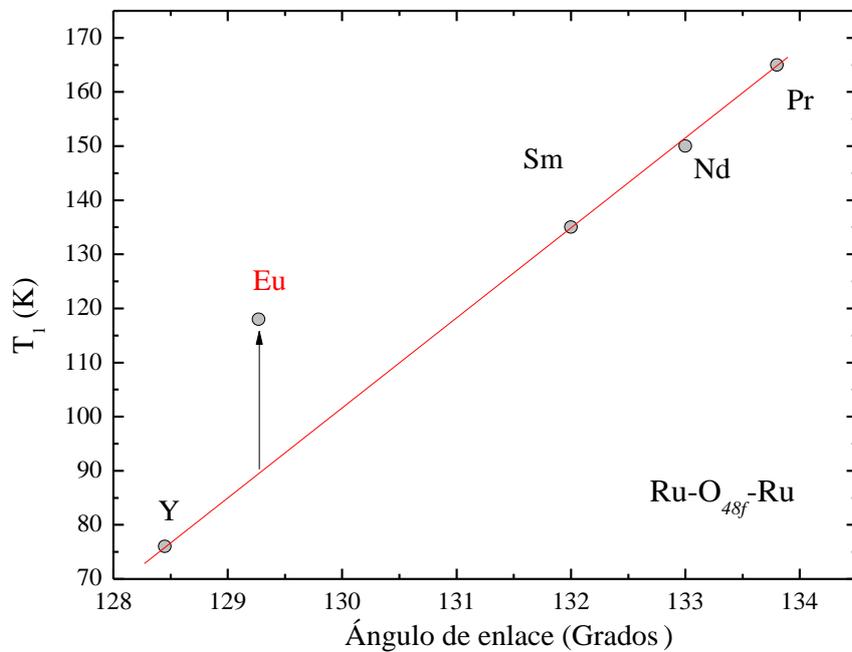


Fig. 42 - Relación entre la temperatura de transición magnética  $T_1$  y el ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru

Una posible razón para este aumento observado en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  es que, el momento magnético de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  (debido a sus estados excitados) contribuye a la interacción magnética de intercambio Ru-Ru. Para separar ambas contribuciones a la magnetización realizamos un estudio cuantitativo de las curvas de susceptibilidad.

Inicialmente para determinar la temperatura de Weiss ( $\theta_W$ ) de nuestro compuesto, calculamos el inverso de la susceptibilidad de la medida realizada con un campo magnético aplicado de 25 Oe, en régimen FC. Los resultados fueron mostrados en la Fig. 43, donde se observa una desviación del comportamiento lineal (línea continua) desde  $T_1$  hasta  $\sim 170$  K. De manera que el ajuste de los datos de susceptibilidad utilizando una ley de Curie-Weiss modificada  $\chi_M = (C_{\text{Ru}}/T - \theta_W) + \chi_0$ , no es aplicable en este intervalo. La desviación positiva de la linealidad indica que dominios ferromagnéticos de corto alcance además de la contribución paramagnética tipo Van Vleck, pueden estar desempeñando un importante papel incluso a temperaturas superiores a  $T_1$ .

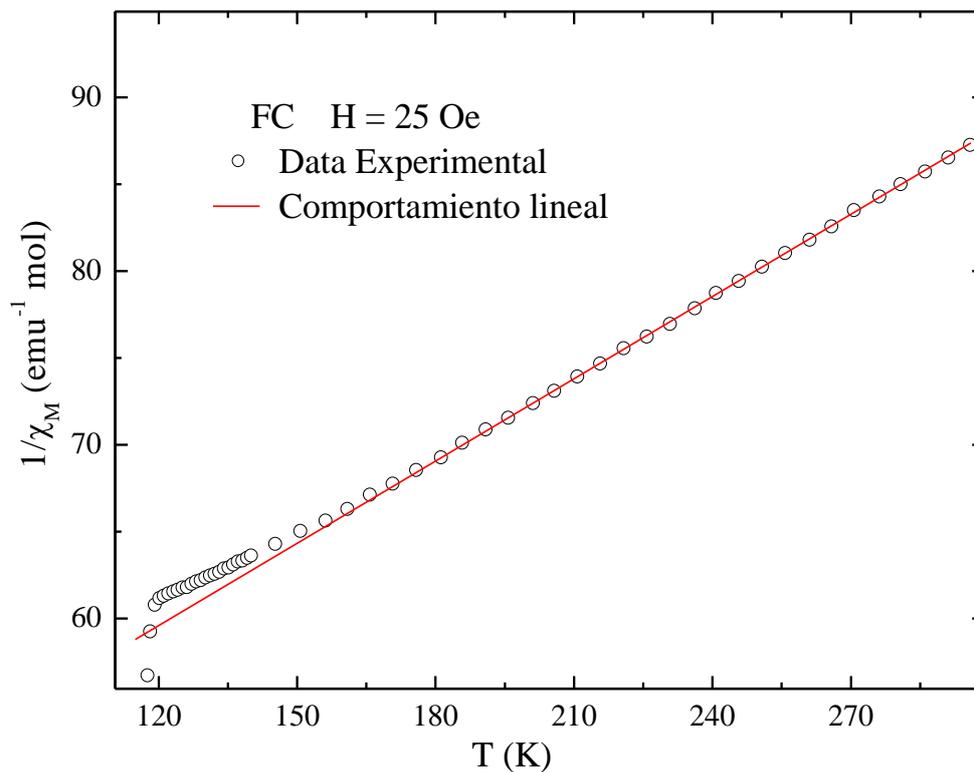


Fig. 43 - Inverso de la medida de susceptibilidad realizada en régimen FC, para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , con un campo magnético aplicado de 25 Oe. La data experimental se aparta del comportamiento lineal por debajo de  $\sim 170$  K (línea continua).

Comenzaremos por considerar la contribución tipo Van Vleck. El estado base  ${}^7F_0$  del  $\text{Eu}^{3+}$  es no-magnético, pero los estados excitados  ${}^7F_J$  ( $J = 1, 2, \dots, 6$ ) tienen una diferencia de energía comparables con  $k_B T$  a temperatura ambiente (para más detalle ver Capítulo 2, Sección 2.5). Si asumimos que la contribución de los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  a la susceptibilidad sigue la ley Curie-Weiss

(Capítulo 2, Sección 2.4), la susceptibilidad magnética total del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  viene dada por

$$\chi_M = \frac{C_{Ru}}{T - \theta_W} + \chi_0 + \chi_{VV} \quad (30)$$

donde  $C_{Ru}$  es la constante de Curie para los iones  $\text{Ru}^{4+}$  paramagnéticos y  $\chi_0$  es la susceptibilidad independiente de la temperatura debido al diamagnetismo de los núcleos y el paramagnetismo de Pauli. La contribución paramagnética de los Europios puede ser determinada por la ecuación de Van Vleck ( $\chi_{VV}$ ) (ver Capítulo 2, Sección 2.6), la cual tiene la forma general [3]

$$\chi_{VV} = \frac{\sum_J (2J+1) (\alpha_J + C_J/T) e^{-\varepsilon(J)/k_B T}}{\sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon(J)/k_B T}} \quad (31)$$

donde  $\alpha_J$ ,  $C_J$  y  $\varepsilon(J)$  son la constante de Van Vleck, constante de Curie y la energía, para cada multiplete  ${}^7F_J$  respectivamente. Para el ion libre  $\alpha_0 = 8N_A \mu_B^2 / \lambda$  y  $\alpha_J = -\alpha_0 / 48$ , donde  $N_A$  es la constante de Avogadro,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-orbita. Las constantes de Curie vienen dadas por

$$C_J = \frac{g_J^2 \mu_B^2 N_A}{3k_B} J(J+1) \quad (32)$$

siendo  $g_J$  el factor de Landé que es igual a 3/2 para todos estados excitados.

Las expresiones (30) y (31) se pueden utilizar para ajustar los datos experimentales en primera aproximación. Sin embargo, para obtener con precisión la contribución de los estados excitados  ${}^7F_J$  es importante tener en cuenta los efectos del campo cristalino y la anisotropía en el sitio de la tierra rara. Debido a la naturaleza en polvo de nuestra muestra, la orientación aleatoria de los granos puede llevar a dos contribuciones a la susceptibilidad: una contribución paralela  $\chi_{\parallel}$  (a lo largo del eje de simetría  $D_{3d}$ ) y otra  $\chi_{\perp}$  transversal (perpendicular a este eje) [107].

Los efectos del campo cristalino en el sitio del Europio, aumentan el valor de las constantes de Curie  $C_J$ , resultando en las siguientes expresiones para  $C_J^{\perp}$  y  $C_J^{\parallel}$

$$C_J^{\perp} = C_J (1 + b |V_2^o| / k_B T) \quad (33)$$

y

$$C_J^{\parallel} = C_J (1 + d |V_2^o| / k_B T)$$

Los parámetros de ajuste  $b$ ,  $d$ , y la relación  $|V_2^o| / k_B T$  dan lugar a un aumento de la  $\chi_{VV}$ . La relación entre el parámetro de campo cristalino  $V_2^o$  y el factor de Boltzman, tiene en cuenta el desdoblamiento de los estados excitados y la población de los multipletes debido a la actividad térmica. De nuestras mediciones de Mössbauer obtuvimos el valor de  $V_2^o = 267.07 \text{ cm}^{-1}$  (véase la Sección 4.6).

Luego de considerar los efectos del campo cristalino, si considerando además la anisotropía en el sitio de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\bar{\chi}_{VV} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$ ) [107, 108], entonces la ecuación para la susceptibilidad molar (30) se deriva en

$$\chi_M = \frac{C_{Ru}}{T - \theta_W} + \chi_0 + \bar{\chi}_{VV} \quad (34)$$

La naturaleza de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  para los compuestos isoestructurales  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  se ha estudiado por luminiscencia [109, 110]. La emisión de los picos, después de la excitación hasta el nivel  $^5D_1$ , está dominada por iones  $\text{Eu}^{3+}$  excitados. El pico principal se observa en la región espectral  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Además se observó un débil pico en la región  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Por consiguiente, considerando los términos  $^7F_0$ ,  $^7F_1$  y  $^7F_2$  en la ecuación de Van Vleck, es suficiente para analizar los resultados experimentales.

Finalmente utilizando la ecuación (34) se realizó el ajuste de los datos experimentales de la susceptibilidad-dc obtenida en régimen FC a 25 Oe. El resultado es el impecable ajuste que se muestra en la Fig. 44a como una línea continua, junto con los valores obtenidos para los diferentes parámetros de ajuste.

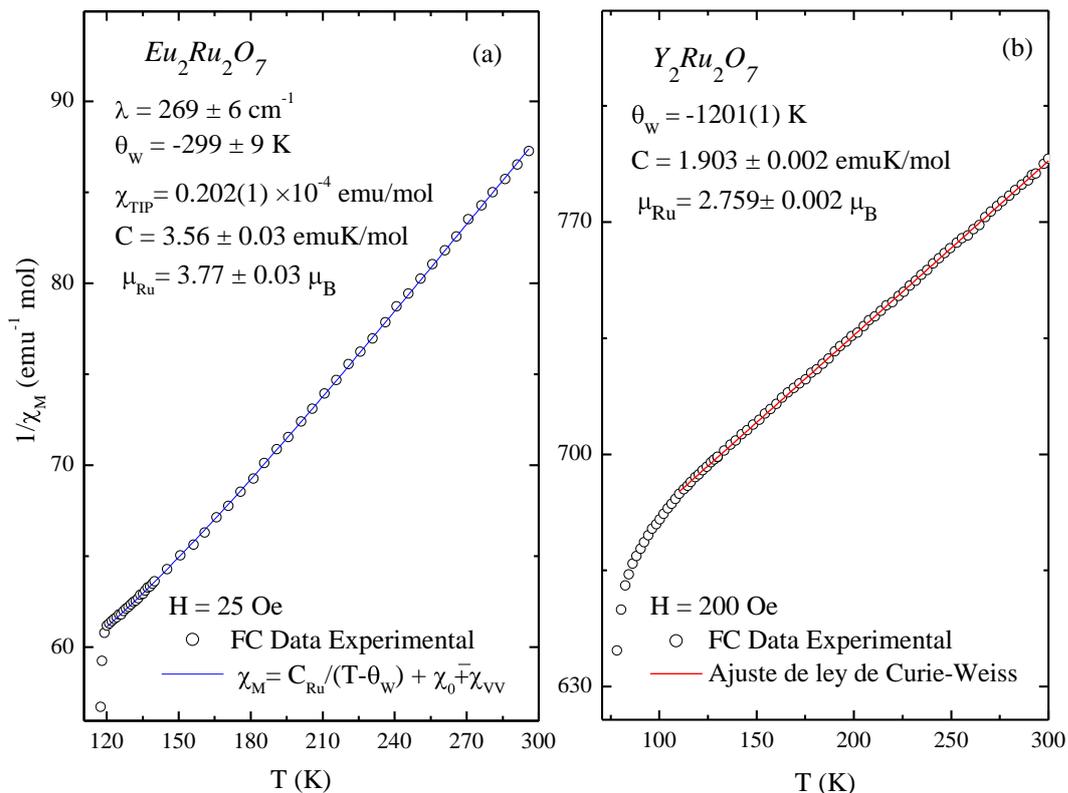


Fig. 44 – (a) Ajuste de la curva de susceptibilidad de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . (b) Ajuste de la ley de Curie-Weiss en la curva de susceptibilidad de  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

El valor estimado para la constante de acoplamiento espín-orbita fue  $\lambda = 269 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor aumenta hasta  $298 \text{ cm}^{-1}$  cuando usamos un campo magnético aplicado de 10 kOe. Ambos valores están en el rango previsto dentro de la serie y en concordancia con los reportes más recientes [109-111]. Lamentablemente, no se dispone aún de datos ópticos para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  que permitan comprobar nuestra estimación para  $\lambda$ .

La transición dipolar eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sólo es permitida en el caso que el ion  $\text{Eu}^{3+}$  ocupe un sitio sin un centro de inversión y es sensible a la simetría local. Como los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en nuestro compuesto ocupan sitios con centro de inversión, la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  es fuerte, mientras que la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  es relativamente débil. Podemos concluir que debido al relativamente pequeño valor de  $\lambda$ , la contribución al magnetismo proveniente de los europios es debido fundamentalmente al nivel excitado  $^7F_1$ .

Los valores de la susceptibilidad independiente de la temperatura  $\chi_0 = 0.202 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ , la constante de Curie  $C_{\text{Ru}} = 4.59 \text{ emuK/mol}$  y la temperatura de Weiss  $\theta_W = -272 \text{ K}$ , para  $b = +0.39 \pm 0.01$  y  $d = -0.19 \pm 0.02$ , son los mejores resultados obtenidos del ajuste a 10 kOe. Los signos de  $b$  y  $d$  sugieren que  $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$ ; sin embargo, no tenemos conocimiento acerca de la posible perturbación procedente de los momentos de los iones  $\text{Ru}^{4+}$  sobre el sitio del  $\text{Eu}^{3+}$ . Por esta razón el comportamiento de la anisotropía magnética requiere de más estudios teóricos y experimentales.

La susceptibilidad independiente de la temperatura  $\chi_0$  contiene la contribución del diamagnetismo debido a los núcleos ( $\chi_{\text{core}}$ ), paramagnetismo de Pauli debido a los electrones de conducción ( $\chi_{\text{Pauli}}$ ), y la contribución diamagnética orbital debido a los electrones de conducción ( $\chi_{\text{Landau}}$ ). Para estimar el valor de  $\chi_{\text{Pauli}}$ , tenemos que analizar  $\chi_0$  la cual viene dada por

$$\chi_0 = \chi_{\text{core}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} \quad (35)$$

siendo,

$$\chi_{\text{Landau}} = -1/3(m/m^*)\chi_{\text{Pauli}} \quad (36)$$

donde  $m$  es la masa del electrón libre y  $m^*$  es la masa efectiva real para los electrones cerca del nivel de Fermi. Considerando  $m^*$  aproximadamente igual a la masa del electrón libre, obtenemos la relación  $\chi_{\text{Landau}} = -1/3 \chi_{\text{Pauli}}$  y la ecuación (36) se transforma en [112]

$$\chi_{\text{Pauli}} = 3/2(\chi_0 - \chi_{\text{core}}) \quad (37)$$

De la ecuación (37) podemos calcular el valor de  $\chi_{\text{Pauli}} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ , usando  $\chi_{\text{core}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ . El valor del diamagnetismo debido a los núcleos ha sido calculado de los valores tabulados [113].

El valor obtenido para  $\chi_{\text{Pauli}}$  esta dentro del rango comúnmente observado para otros compuestos tipo pirocloro con rutenio [50, 114].

El momento experimental  $\mu_{\text{Ru}} \sim 4.28 \mu_{\text{B}}$  obtenido, después de separar las contribuciones de Van Vleck y  $\chi_0$ , no es coincidente con el valor esperado para  $\text{Ru}^{4+}$  ( $S = 1$ ) el cual presenta un momento magnético teórico de  $2.83 \mu_{\text{B}}$ . La diferencia entre el valor teórico y experimental es  $\sim 1.45 \mu_{\text{B}}$ . Esta cantidad es muy superior a la resolución experimental usando un SQUID-RSO  $\sim 10^{-7}$  emu y a las incertidumbres estimadas del ajuste  $\sim 0.03 \mu_{\text{B}}$ .

Paralelamente a modo de comparación y comprobación se realizó el ajuste de la ley de Curie-Weiss, en una curva de susceptibilidad-dc realizada en régimen FC a 200 Oe, para una muestra de  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Los resultados de este ajuste se muestran en la Fig. 44b. El valor de la constante de Curie-Weiss obtenida es de  $-1201(1)$  K y el momento magnético para los átomos de rutenio es de  $2.75(2) \mu_{\text{B}}$ , muy próximo del valor teórico. Ambos valores ( $\theta$  y  $\mu_{\text{B}}$ ) coinciden con los reportados previamente  $-1250(50)$  K y  $3.1(1) \mu_{\text{B}}$ , respectivamente [105].

Si consideramos el valor teórico para  $\text{Ru}^{4+}$  entonces el valor experimental, tan diferente, obtenido para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en nuestra opinión, pudiera tener origen en la compleja interacción magnética entre  $\text{Ru-}4d$  y  $\text{Eu-}4f$ . Esta hipótesis sugiere que la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , entre  $\text{Ru}^{4+}$  ( $S = 1$ ) y  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_1$ ), afecta a la susceptibilidad magnética incluso a altas temperaturas en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Con el fin de estudiar esta hipótesis, realizamos los ajustes de las curvas de susceptibilidad a diferentes campos magnéticos aplicados. Los resultados para las medidas realizados a 25 Oe, Oe 200 Oe y 10 kOe se listan en la Tabla VI.

Tabla VI. Resultados de las constantes obtenidas del ajuste de las medidas de susceptibilidad, realizadas en diferentes campos magnéticos, para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Campo Magnético	25 Oe	200 Oe	10 kOe
$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$269 \pm 6$	$290 \pm 7$	$298 \pm 5$
$\theta_{\text{W}}$ (K)	$-299 \pm 9$	$-287 \pm 7$	$-272 \pm 6$
$C_{\text{Ru}}$ (emuK/mol)	$3.56 \pm 0.04$	$4.40 \pm 0.03$	$4.592 \pm 0.004$
$\mu_{\text{Ru}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$3.77 \pm 0.04$	$4.19 \pm 0.03$	$4.285 \pm 0.004$

Los datos experimentales muestran que la constante de acoplamiento espín-orbita del Europio esta correlacionada con el valor anómalo de la constante de Curie  $C_{\text{Ru}}$  y ambas aumentan con el campo magnético aplicado. Este comportamiento indica que, la dependencia de  $C_{\text{Ru}}$  con el campo magnético tiene origen en la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , afectada fuertemente por la polarización del anión y los enlaces covalentes (ver la Sección 4.6). Por lo tanto, los valores experimentales  $C_{\text{Ru}}$  computan la contribución del estado magnético de los iones  $\text{Ru}^{4+}$  y de la distribución electrónica de carga más allá del octaedro de rutenio.

Por este motivo, el momento magnético  $\mu_{\text{Ru}}$  que se muestra en la Tabla VI no sólo tiene información sobre el estado de espín de los rutenios con  $S = 1$ , sino también incluye la perturbación procedente de la distribución electrónica de los estados excitados  ${}^7F_j$  de los europios.

Un reducido momento magnético de rutenio ( $\mu_{\text{Ru}} < 1.2 \mu_{\text{B}}$ ) fue encontrado por difracción de neutrones a 20 K, en el sistema  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (donde  $\text{A} = \text{Y}, \text{Nd}$  y  $\text{Ho}$ ) [115, 116]. Por otra parte, los materiales dopados  $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$  y  $\text{Ni}$ ) no exhiben ferromagnetismo o cualquier momento magnético localizado para el rutenio [50].

El valor de la constante de Weiss para los Ru-pirocloros varía desde -1200K para  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  hasta 0.8K para  $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [114], mientras que el ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru para estos dos materiales solo cambia en  $\sim 1.7^\circ$  [117] indicando que en estos sistemas la variación del ángulo de enlace no constituye el único factor que modifica la compleja interacción de intercambio magnética.

En el caso del  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , el  $\text{Eu}^{3+}$  en su estado fundamental es no magnético, pero existe un nivel de energía probable próximo del estado fundamental hacia donde los electrones de valencia del  $\text{Eu}^{3+}$  pueden ser promovidos a altas temperaturas o bajo condiciones estructurales determinadas.

En el compuesto iso-estructural  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la susceptibilidad exhibe un momento magnético efectivo de  $3.44\mu_{\text{B}}$  a 300K que disminuye hasta  $2.26 \mu_{\text{B}}$  a 72K, debido al efecto del campo cristalino. Esta disminución del momento magnético esta asociado a la transferencia electrónica desde los niveles excitados  ${}^7F_{1,2}$  hacia el nivel  ${}^7F_0$  con la disminución de la temperatura. Además a bajas temperaturas ( $T < 5\text{K}$ ) la interacción de intercambio con los vecinos más cercanos  $J_{nn} \sim -0.76 \text{ K}$  domina sobre las interacciones dipolares  $D_{nn} \sim 0.0056 \text{ K}$  [107].

Consecuentemente, en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  es posible que exista una compleja interacción magnética con el metal de transición en un amplio rango de temperaturas que de lugar a las propiedades observadas.

### 4.3 Susceptibilidad ac y magnetización isotérmica

La susceptibilidad-ac constituye una de las herramientas fundamentales que permiten identificar la existencia de un sistema tipo vidrio de espín. Esto se debe a dos características fundamentales: i) la temperatura de congelación de los espines  $T_G$  puede ser determinada con precisión debido a que aparece un pico en la curva de susceptibilidad justo a esta temperatura, ii) la posición y la intensidad del pico son dependientes de la frecuencia del campo magnético

aplicado. Esta es una particularidad única para este tipo de sistema y confirma la existencia de la fase vidrio de espín.

Como se muestra en la Fig. 45, ambos comportamientos se evidencian en nuestras curvas de susceptibilidad ac ( $\chi_{ac}$ ) llevadas a cabo con un campo magnético aplicado de 15 Oe (usando las siguientes frecuencias  $f = 80, 888$  y  $8888$  Hz), pero sólo está presente en la segunda transición magnética a  $T_2 \sim 23\text{K}$  (ver el detalle de la Fig. 45).

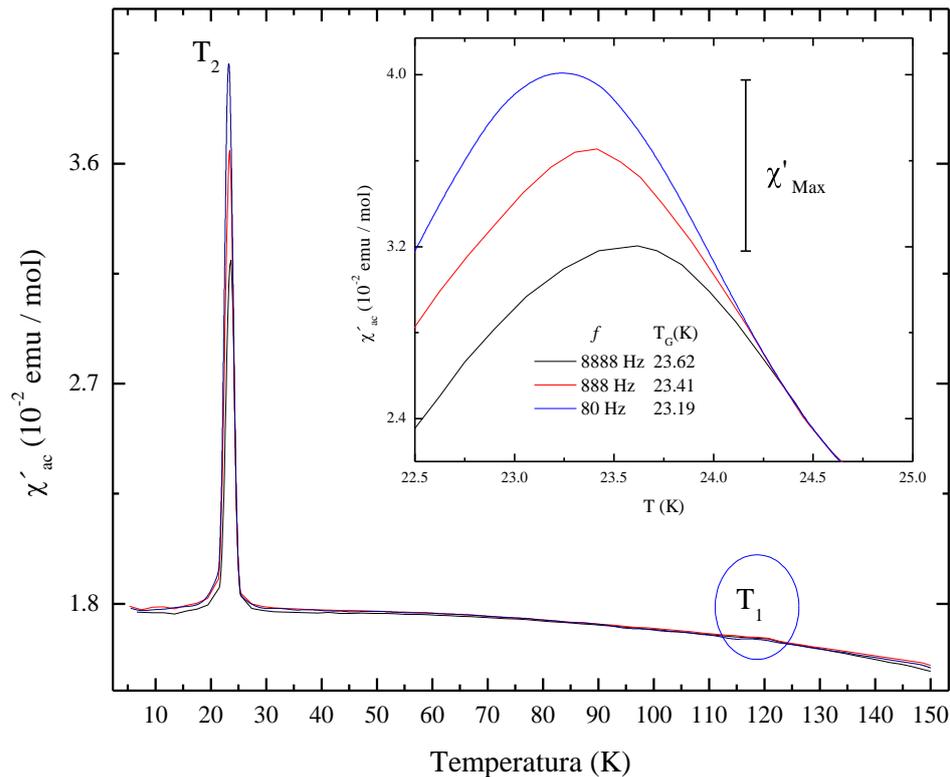


Fig. 45 - Dependencia de la parte real de la susceptibilidad-ac con la temperatura, medida para varias frecuencias en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . El detalle muestra la dependencia con la frecuencia desde 80 Hz hasta 8.8 kHz, por debajo de  $T_G \sim 23.2$  K.

La posición del pico, con el decrecimiento de la frecuencia, se desplaza hacia bajas temperaturas. El cálculo de la magnitud  $K = (1/T_2)(\Delta T_2/\Delta \ln(f)) \sim 0.0039$ , para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , indica que la transición magnética a bajas temperaturas se corresponde con una transición vidrio de espín [118]. Mientras que la transición magnética a 118 K no es observable mediante susceptibilidad ac.

Con el objetivo de confirmar los resultados anteriores hemos realizado mediciones de magnetización isotérmica  $M(H)$  a diferentes temperaturas 5, 35, 80, 120 y 150 K y los resultados se muestran en la Fig. 46. Las curvas  $M(H)$  exhiben una dependencia lineal sin señal de alcanzar la saturación incluso en la presencia de campos con valores hasta 50 kOe y a bajas temperaturas hasta 5 K. A temperaturas por debajo de  $T_1$  (donde la susceptibilidad FC y ZFC

difieren) aparentemente no existe histéresis magnética. La presencia de ambos comportamientos es una de las características que sugiere un estado vidrio de espín [72, 75].

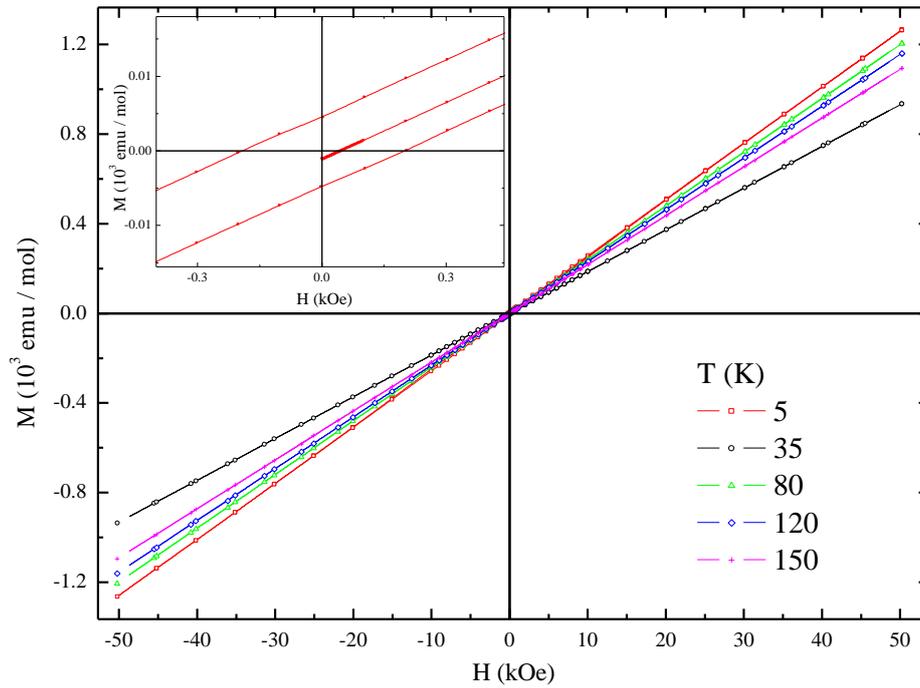


Fig. 46 - Magnetización isotérmica a diferentes temperaturas 5, 35, 80, 120 y 150 K para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

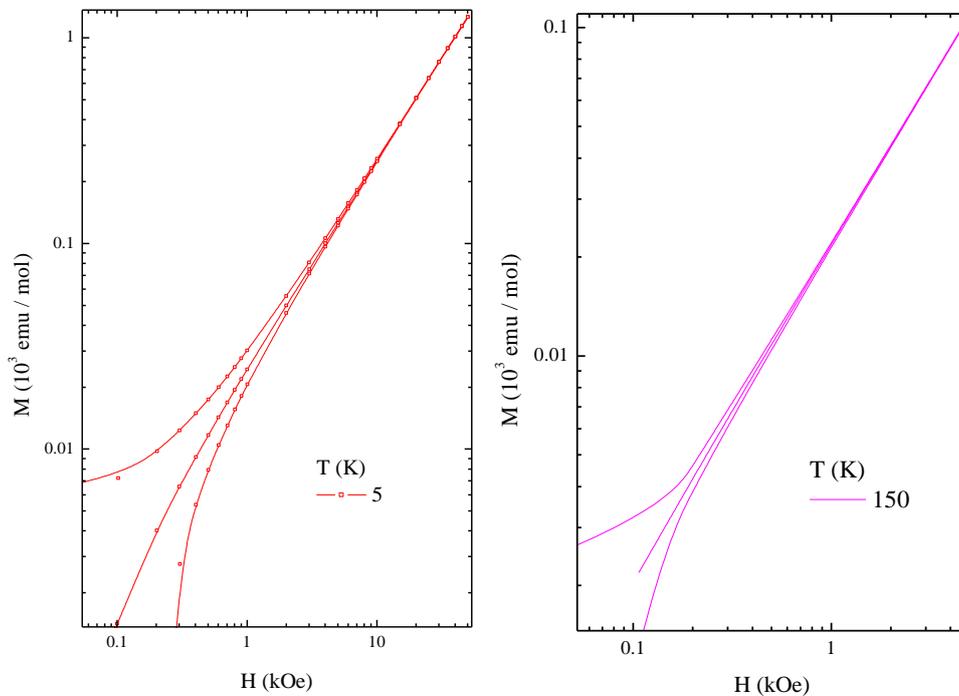


Fig. 47 – Ampliación del primer cuadrante positivo de las curvas de magnetización isotérmica a 5K y 150 K. Las escalas se han colocado logarítmicas para poder visualizar la con facilidad la histéresis.

Sin embargo, un análisis más detallado (ver Fig. 47) muestra que existe una pequeña magnetización residual en un amplio rango de temperaturas y en particular a 5 K como indica el detalle de la Fig. 46. Esta magnetización residual indica que existe una contribución ferromagnética. En contraste, las medidas de susceptibilidad-ac en función de la frecuencia indican que la transición a baja temperatura es una transición tipo vidrio de espín. Esta situación se puede entender si consideramos que macroscópicamente el sistema de espines tiene una respuesta paramagnética mientras que a escala microscópica existe una componente de orden ferromagnético de corto alcance.

En la Fig. 47 presentamos el primer cuadrante (positivo) de las curvas  $M(H)$  en escala logarítmica mostrando que en realidad las curvas de magnetización son histeréticas. Para ejemplificar el efecto en función de la temperatura hemos escogido los dos valores extremos que fueron medidos 5 K y 150 K. También se puede observar, en la Fig. 47, que el campo de irreversibilidad es grande para ambas temperaturas, indicando que las interacciones ferromagnéticas son fuertes y persisten en un amplio rango de temperaturas.

Con el objetivo de separar los momentos que permanecen paramagnéticos de la contribución ferromagnética le hemos abstraído a las curvas de magnetización isotérmica la línea recta que se corresponde con la parte paramagnética. El resultado a 5 K, 80K y 150K se muestra en la Fig. 48. Como hemos podido comprobar existe una enorme histéresis magnética a 5 K con un campo coercitivo de  $\sim 12.8$  kOe. Este valor disminuye a 80 K, sin embargo, a  $T=150$  K  $> T_1$  el valor encontrado es de 20 kOe.

Del análisis de todos los resultados podemos concluir que en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  coexiste orden ferromagnético de corto alcance junto con el estado metaestable característico de un sistema vidrio de espín. Esta situación ha sido estudiada teóricamente y se ha demostrado que la frustración magnética puede prevalecer incluso cuando la interacción entre los momentos es ferromagnética [39, 42].

Otro resultado intrigante que exhibe este material es que las curvas  $M(H)$  medidas a bajos campos y temperaturas (al igual que las curvas de susceptibilidad ZFC) comienzan en la región negativa del eje de magnetización, como se puede observar en el detalle de la Fig. 46. Con el objetivo de clarificar el origen de este comportamiento (y retomar la discusión acerca del diamagnetismo anómalo observado por debajo de  $T_2$  en las curvas de susceptibilidad-dc ZFC), hemos realizado meticulosas mediciones de magnetización isotérmica a 5 K usando campos bajos. El resultado se puede observar en la Fig. 49.

Cuando el campo magnético aplicado alcanza el valor máximo de 100 Oe la magnetización alcanza un valor positivo de  $0.5 \text{ emu mol}^{-1}$ ; en perfecta concordancia con el valor obtenido de la

curva ZFC medida con 100 Oe a 5 K (ver Fig. 40). Sin embargo, una vez que el campo disminuye hasta cero desde 100 Oe la magnetización recobra su valor negativo.

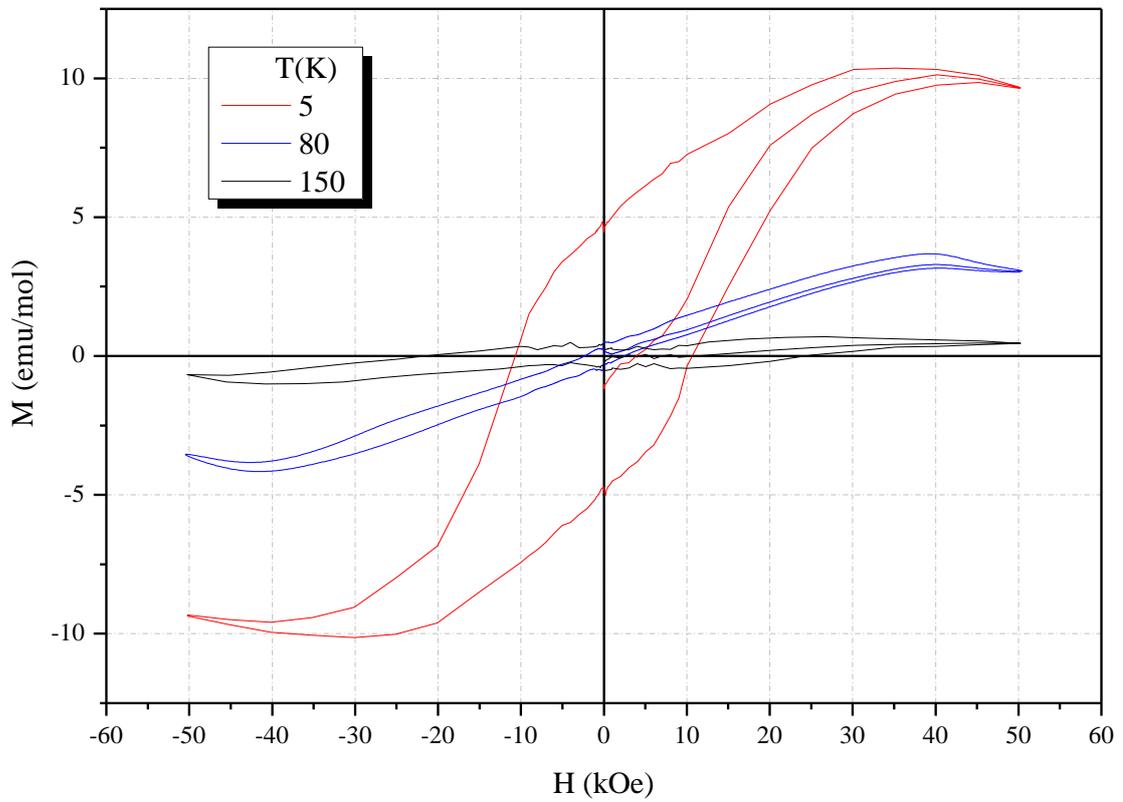


Fig. 48 - Magnetización isotérmica realizada a 5K, 80K y 150K, después de sustraer la contribución lineal paramagnética.

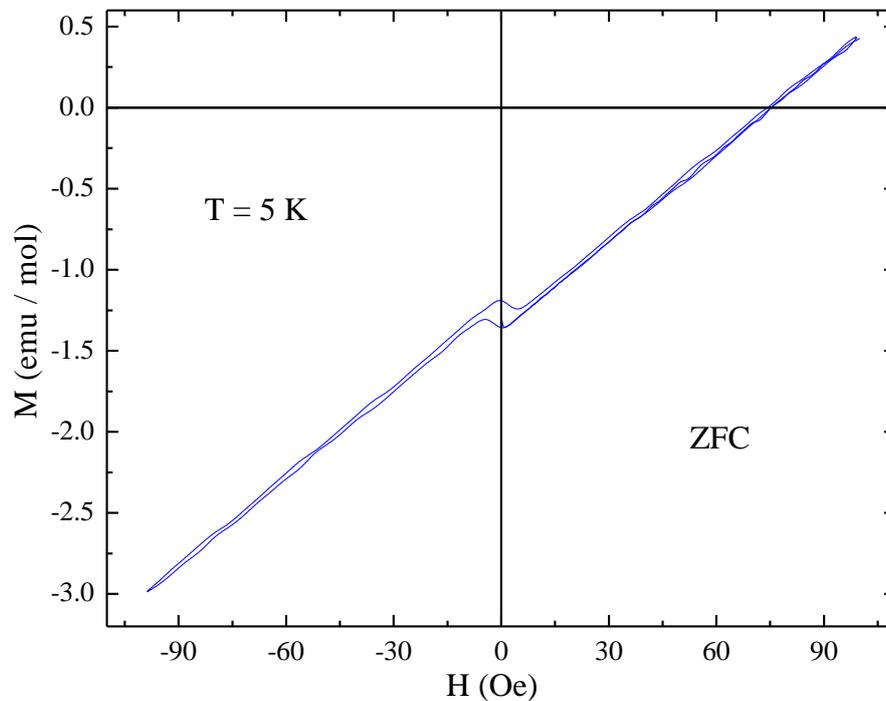


Fig. 49 - Magnetización isotérmica realizada a 5K en la región de bajos campos magnéticos.

Este comportamiento se puede explicar si consideramos que la muestra en realidad se enfría en la presencia de un campo magnético negativo pequeño de  $\sim -5$  Oe (proveniente del pequeño campo remanente de las bobinas del SQUID). En este caso la componente ferromagnética puede crear un campo dipolar negativo en el interior de la muestra durante el proceso inicial de enfriamiento. Es importante notar de la Fig. 49 que sería necesario aplicar un campo muy superior a 100 Oe para conseguir polarizar permanentemente, en dirección del campo magnético aplicado, la componente ferromagnética congelada (en un régimen ZFC) en dirección opuesta. Este resultado es una demostración de anisotropía magnética donde algunos momentos magnéticos se orientan en la dirección y sentido del campo magnético externo, mientras otros permanecen prácticamente inmóviles en la presencia de un campo magnético pequeño. Estos momentos que permanecen inalterados permiten que el sistema recobre su magnetización inicial cuando el campo magnético es suprimido, debido a la interacción de intercambio que se establece en la red de espín.

La inicial divergencia observada por debajo de  $T_1$  para ZFC (negativa) y FC (positiva) usando un campo magnético de apenas 10 Oe indica que el campo remanente del SQUID es mucho menor que -10 Oe (ver Fig. 50).

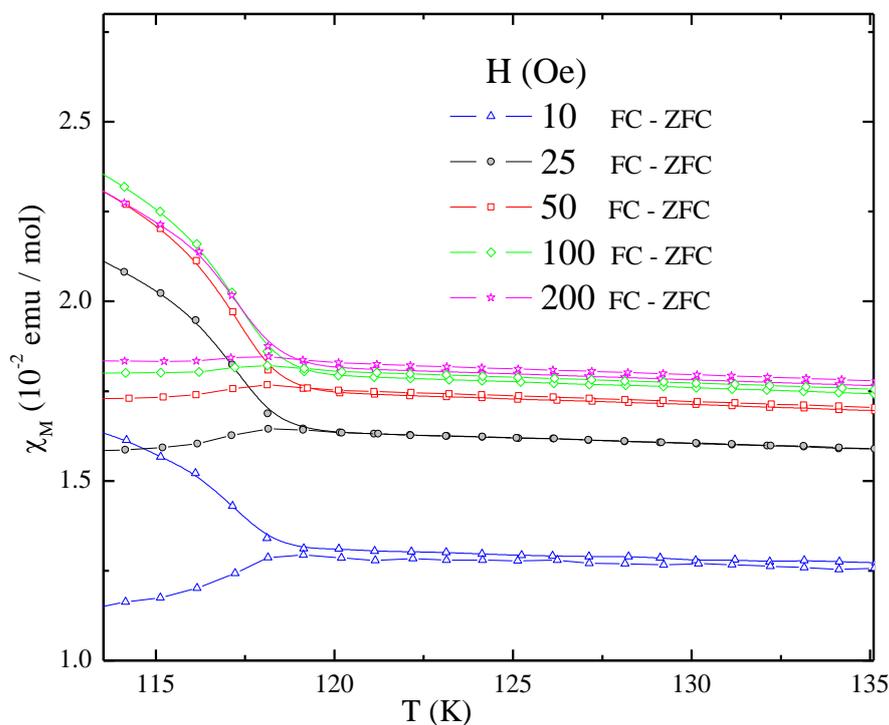


Fig. 50 - Dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético aplicado, para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en régimen ZFC y FC. Región de la primera transición magnética.

La polarización inicial es fuertemente dependiente de la temperatura alcanzando el mayor valor negativo a 5 K. Sin embargo este efecto también está presente a temperaturas elevadas, aunque en menor escala. Esto se pone de manifiesto en el corrimiento de las curvas de susceptibilidad-dc (en régimen FC y ZFC) en función del campo magnético aplicado (ver Fig. 50) a temperaturas elevadas.

Teniendo en consideración los argumentos expuestos anteriormente podemos afirmar que la transición diamagnética anómala de las curvas de susceptibilidad ZFC se puede explicar en base a efectos espurios asociados a la existencia de una componente ferromagnética.

En la literatura existen algunos antecedentes que muestran como una respuesta diamagnética gigante ZFC puede estar adscrita a un material formado por nanopartículas ferromagnéticas. Un comportamiento diamagnético similar fue observado, por ejemplo, en el compuesto vidrioso metálico-ferromagnético  $\text{PrAlNiCuFe}$  enfriado en un campo residual de  $-5\text{Oe}$  [119].

Finalmente analizamos el índice de frustración ( $f = |\theta_W|/T_G$ ) que nos proporciona también un criterio sobre el tipo de orden magnético que predomina en el compuesto [72]. Para sistemas ferromagnéticos  $f = 1$ , y para los sistemas no frustrados  $f = 2, 4$  o  $5$  como máximo, consecuentemente  $f > 10$  se toma como criterio para la presencia de alta frustración magnética.

Aplicando el criterio de frustración en nuestras muestras para  $T_1$  encontramos que  $f \sim 2.54$ , lo que indica un bajo nivel de frustración a 118 K. Este valor sugiere que la transición encontrada a esta temperatura no es un vidrio de espín ordinario. Por el contrario para  $T_2$  encontramos que  $f \sim 13.03$  que ya corresponde a un sistema con elevada frustración magnética. Un valor semejante es reportado para el compuesto  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde  $f = |\theta_W|/T_G \sim 16.44$  (debido al enorme valor de la constante de Curie Weiss  $\theta_W = -1250\text{ K}$ ), confirmando un alto grado de frustración magnética en este compuesto [105].

En conclusión, podemos decir que algunos espines de rutenio en la red de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se ordenan esencialmente AFM (aunque con una débil componente FM) a  $T_1$ , mientras otros permanecen fluctuando (en gran escala, por debajo de esta aparente temperatura de congelación) hasta alcanzar el verdadero estado de vidrio de espín a  $T_2$ . Por otra parte la componente ferromagnética de corto alcance se amplifica y coexiste con el estado vidrio de espín, por debajo de la temperatura  $T_2$  donde posiblemente los iones  $\text{Eu}^{3+}$  también se ordenan, como mínimo parcialmente. Probablemente es a través de la interacción Eu-Ru que aumenta la componente débil ferromagnética de los rutenios. Por lo tanto, desde el punto de vista magnético el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  realmente se encuentra en el límite entre un sistema vidrio de espín – antiferromagnético con componente débil ferromagnética.

#### 4.4 Estudios de calor específico

La dependencia del calor específico con la temperatura para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , se muestra en la Fig. 51. Un salto en el calor específico ha sido observado a  $\sim 118$  K, esta temperatura se corresponde con la temperatura  $T_1$  en la cual se observa la primera divergencia de las curvas de susceptibilidad con la disminución de la temperatura (ver Sección 4.2). Las curvas de susceptibilidad–dc exhiben otra anomalía magnética a  $T_G \sim 23$  K; sin embargo en las medidas de calor específico a campo cero y 2 Oe no se observó ninguna anomalía, ver Fig. 51a.

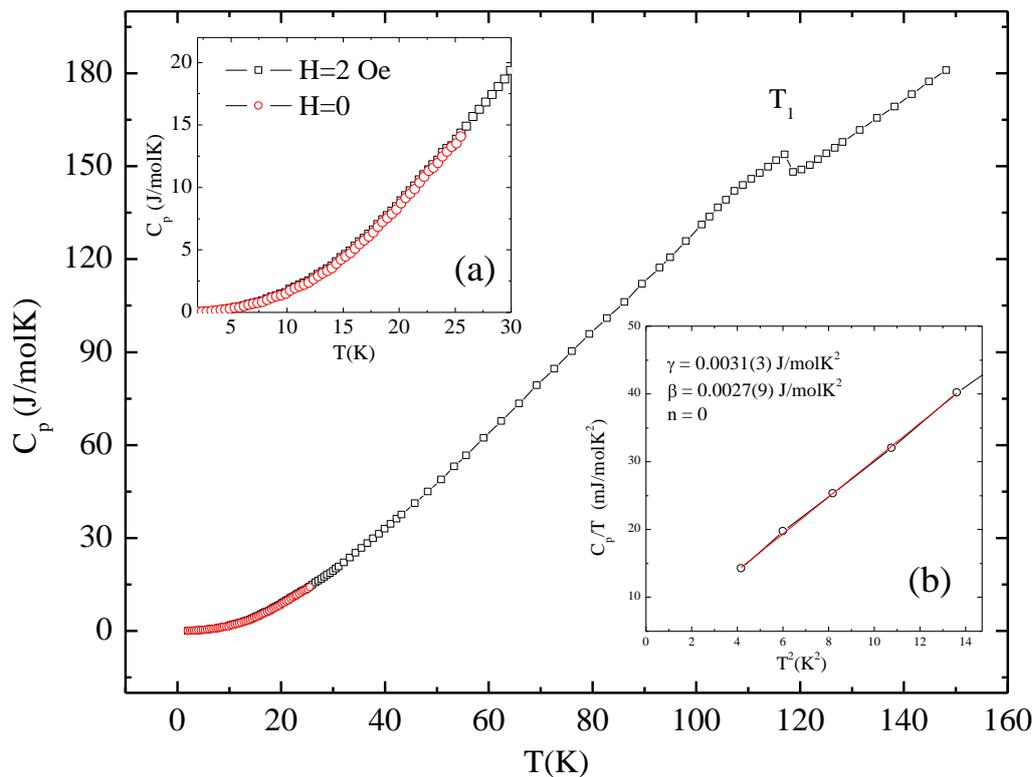


Fig. 51 - Medidas de calor específico realizadas en la muestra  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

El calor específico de un compuesto metálico generalmente consta de dos contribuciones  $C_p = C_e + C_{ph}$ , siendo  $C_e$  la contribución debida a los electrones de conducción y  $C_{ph}$  debida a los fonones.

En el límite de bajas temperaturas  $C_e = \gamma T$  donde  $\gamma$  es el coeficiente de Sommerfeld y  $C_{ph} = \beta T^{2+n}$  asumiendo fonones acústicos de baja energía en el modelo de Debye. Consecuentemente el calor específico del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  puede ser expresado como

$$C_p = \gamma T + \beta T^{2+n} \quad (38)$$

Un valor de  $\gamma = 3.1$  mJ /K<sup>2</sup> mol fue determinado del ajuste de la curva  $C_p/T$  vs  $T^2$  en el rango de bajas temperaturas (ver el detalle de la Fig. 51). El valor encontrado para  $\gamma$  es pequeño,

típico de materiales prácticamente aislante, en comparación con los mayores valores obtenidos en pirocloros de 20, 21.7 y 33.7  $\text{mJ/molK}^2$  reportados para los superconductores  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  y  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ , respectivamente [120, 121].

El pequeño salto en el calor específico observado a  $T_1$  sugiere una transición de segundo orden con origen magnético. Hemos calculado el valor de la entropía magnética asociada a esta transición. Para calcular la contribución magnética al calor específico hemos substraído la contribución de la red y electrónica al calor específico total (extrapolando una línea desde altas temperaturas). Luego, integrando la ecuación (5) obtenemos que el valor estimado para el cambio de entropía magnética asociada al orden magnético de los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  es de 3.4  $\text{J/molK}$ . Este valor está en el rango reportado para otros pirocloros de rutenio [114] y es mucho menor que el esperado si los iones de rutenio se encuentran en un estado de bajo espín ( $S = 1$ ), ya que  $2R \ln(2S + 1) = 2R \ln(3) = 18.3 \text{ J/molK}$ , donde  $R$  es la constante molar de los gases. El valor obtenido indica ~19% de los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  se ordenan a esta temperatura.

Este comportamiento confirma los resultados obtenidos de las curvas magnéticas donde fue sugerido que la transición a 118 K no era una transición vidrio de espín convencional. Mientras que la ausencia de anomalías a bajas temperaturas sugiere que la transición magnética a  $T_2$  es esencialmente la de un vidrio de espín.

#### 4.5 Propiedades eléctricas

En la Fig. 52 presentamos la resistividad en función de la temperatura en el rango entre 56.5 K y 300 K), para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Con la disminución de la temperatura se observa un comportamiento semiconductor débilmente dependiente de la temperatura, seguido de una abrupta transición hacia un estado aislante justo por debajo de la temperatura  $T_1=118 \text{ K}$ , como se muestra en escala logarítmica en el detalle de la Fig. 52. La resistividad a temperatura ambiente es de  $\rho = 3.58 \text{ }\Omega\text{cm}$  y aumenta casi seis órdenes de magnitud alcanzando el valor de  $\rho \sim 0.34 \text{ M}\Omega\text{cm}$  a 56 K.

Este comportamiento está en concordancia con el valor obtenido para el coeficiente de Sommerfeld obtenido de las curvas de calor específico para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Para intentar identificar el posible mecanismo de conducción fueron analizados diferentes ajustes de las curvas de resistividad. En la Sección 2.3 presentamos los mecanismos y las leyes que fueron tenidas en consideración para el ajuste de los datos. Primeramente se utilizó un modelo de activación convencional, Mot-Hubbard pero el ajuste es bastante pobre.

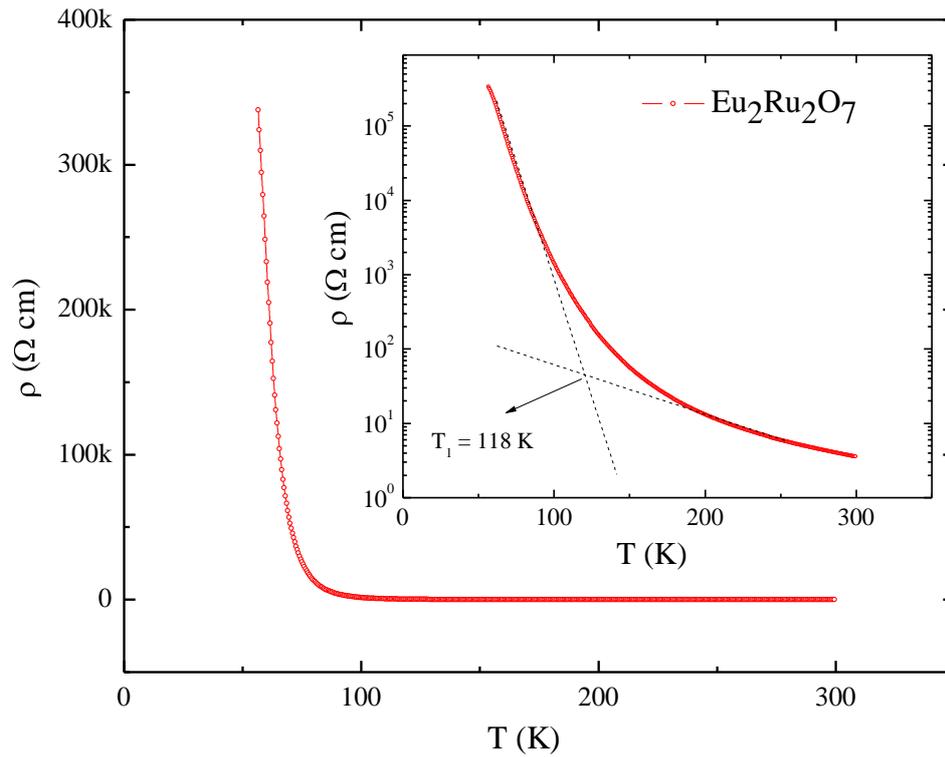


Fig. 52 - Dependencia de la resistividad con la temperatura para la muestra  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En el detalle se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura en escala logarítmica.

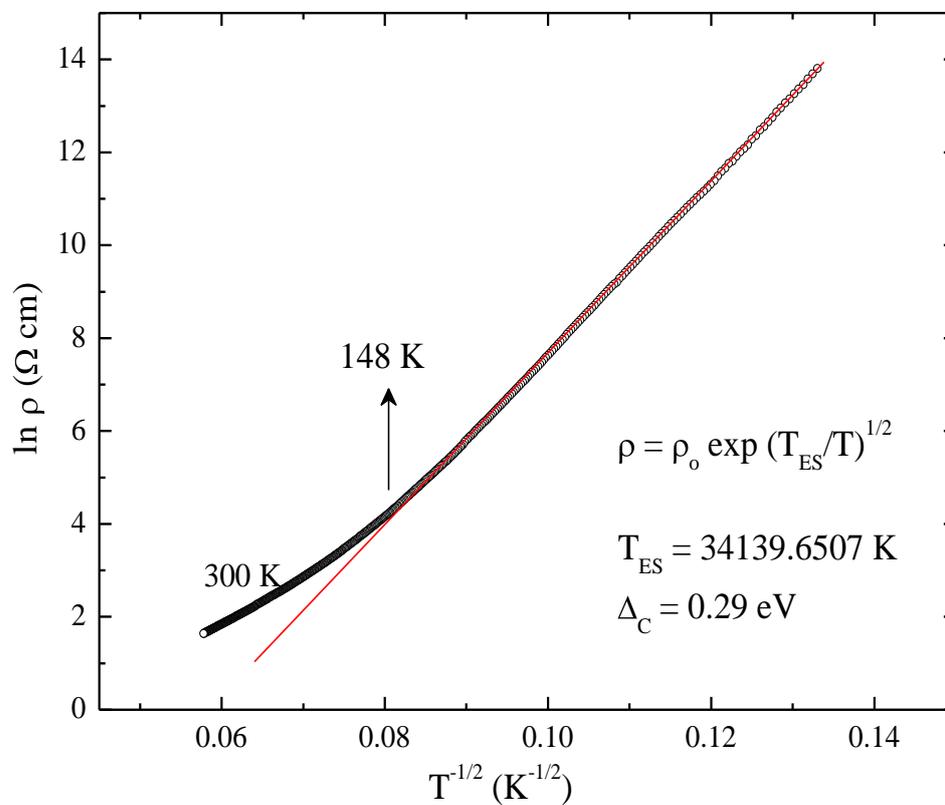


Fig. 53 - Ajuste de la ley que describe el mecanismo de Efros - Shklovskii a la curva de resistividad del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

La curva de resistividad se ajusta con precisión por debajo de  $\sim 140$  K utilizando la ley Efros – Shklovskii (ES) como se muestra en la Fig. 53. Como se puede observar, el ploteo  $\ln(\rho)$  vs  $T^{-1/2}$  adquiere una dependencia lineal perfectamente por debajo de 140 K. Para altas temperaturas, los datos experimentales se alejan del modelo ES, como es de esperar para un aumento de la deslocalización electrónica debido al efecto de la actividad térmica. Este mecanismo envuelve fuertes interacciones de Coulomb y también indica que existe la posibilidad de un gap de Coulomb ( $\Delta_C$ ) a bajas temperaturas. Nosotros estimamos de los ajustes de la curva un valor para el gap de  $\Delta_C \sim 0.29$  eV.

En conclusión la abrupta transición resistiva en función de la temperatura encontrada en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  puede ser explicada considerando que ocurre una condensación de los electrones de conducción en una banda cerca del nivel de Fermi, donde el *gap de Coulomb* pudiera desempeñar un papel prominente a bajas temperaturas. El mecanismo ES también ha sido reportado como el efecto predominante en los compuestos a base de Rutenio  $\text{L}_2\text{RuO}_5$ , donde  $\text{L} = \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Tb}$  y  $\text{Gd}$  [122]. Evidentemente, otros mecanismos como por ejemplo dispersión o polarización magnética pudieran estar afectando también el mecanismo de conducción. Por este motivo continuaremos con el estudio de la dependencia de la resistencia en función del campo magnético aplicado.

Las medidas de resistividad con respecto al campo aplicado a diferentes temperaturas permitieron estudiar la magneto-resistencia de este compuesto. En las Fig. 54 y Fig. 55 se muestran los resultados  $\rho(H)$  para un amplio rango de temperaturas, en condiciones ZFC y FC, respectivamente. En el eje de las abscisas se ha graficado  $\Delta\rho/\rho_0 = \{(\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)\} \cdot 100\%$ .

Se obtuvo magneto-resistencia negativa en FC y ZFC, excepto para las mediciones realizadas a 60 y 80 K. En el resto de los casos desde  $\sim T_1$  hasta 200 K la magneto-resistencia (MR) negativa aumenta gradualmente cuando nos aproximamos desde 200 K hasta la temperatura  $T_1$ , donde se observa la transición metal-aislante en las curvas de resistividad  $\rho(T)$ . Este efecto es más pronunciado en régimen FC y a altos campos magnéticos.

Este tipo de MR negativa se le puede atribuir a dos importantes mecanismos: i) la supresión de las fluctuaciones de espín debido a la acción de campo magnético aplicado, ii) un aumento de la componente ferromagnética en la dirección del campo. Con la disminución de la temperatura disminuyen las fluctuaciones térmicas al tener un campo magnético aplicado, de manera que el resultado general es una disminución de la dispersión magnética de los portadores y consecuentemente un aumento de la MR negativa.

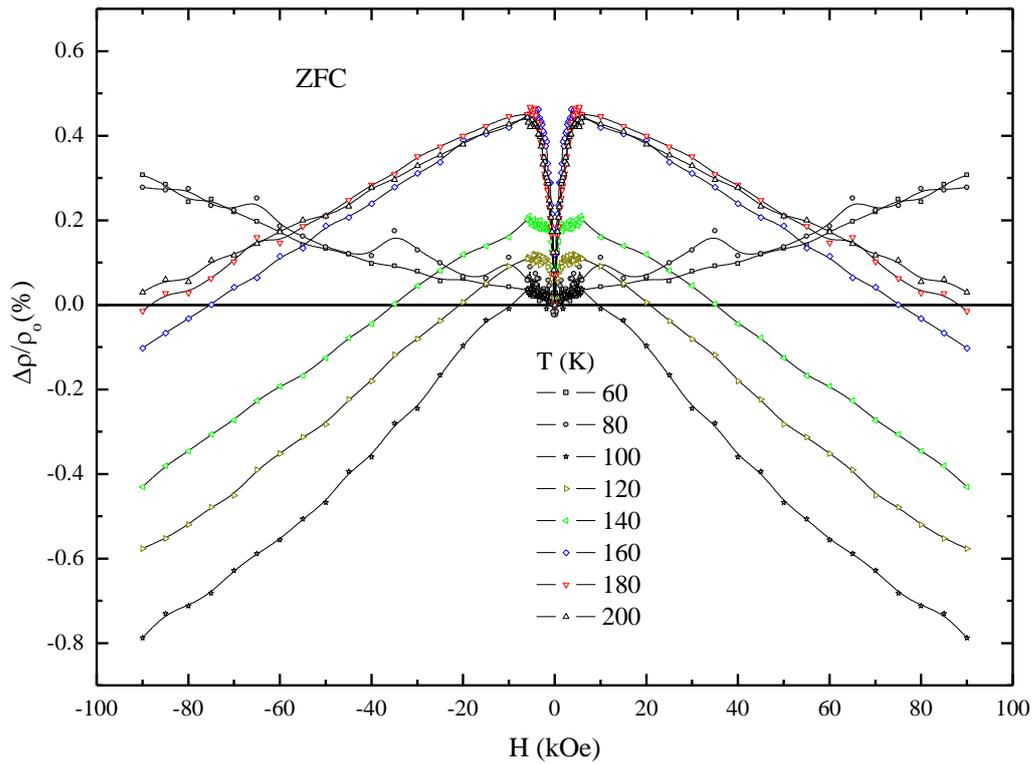


Fig. 54 - Magnetoresistencia isotérmica medida hasta 90 kOe, en condiciones de ZFC.

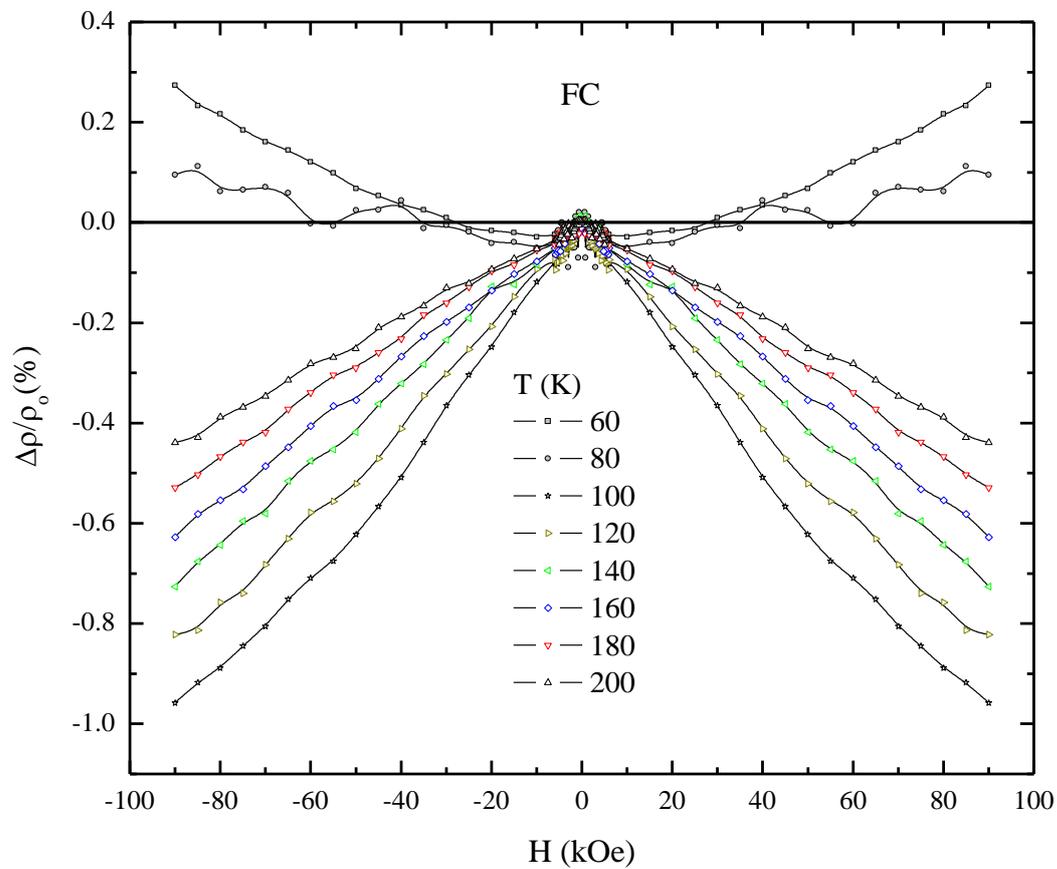


Fig. 55 - Magnetoresistencia isotérmica medida hasta 90 kOe, en condiciones de FC.

En contraste, aparece magnetoresistencia positiva por debajo de  $T_1$  como se puede observar en la Fig. 56 para 90 kOe. El origen de la MR positiva en este rango de temperatura no está del todo esclarecido. Sin embargo, es posible anticipar una fuerte perturbación de los momentos localizados debido a los dos procesos discutidos anteriormente, i) condensación o polarización de los electrones de conducción, (el cual es más efectivo por debajo de  $T_1$ , tal y como predice el mecanismo de Efros – Shklovskii) y ii) el bloqueo de  $\sim 19\%$  de los momentos magnéticos por debajo de la temperatura de transición. Evidentemente, ambos efectos pudieran ser responsables por el cambio en el comportamiento de la magnetoresistencia por debajo de  $T_1$ .

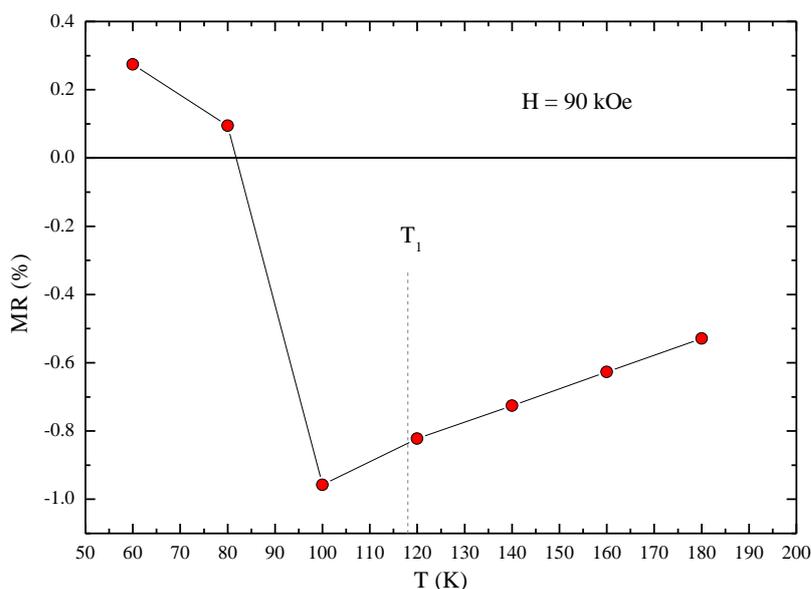


Fig. 56 - Magnetoresistencia en función de la temperatura a 90 kOe en condiciones FC.

Sin embargo, esto no explica la magnetoresistencia inicialmente positiva hasta  $\sim 4$  kOe y luego negativa observada en las curvas ZFC a  $T \gg T_1$ . Este cambio de comportamiento (presente solamente en las curvas ZFC) parece estar relacionado con el campo dipolar negativo que surge durante el proceso inicial de enfriamiento y su posterior polarización en la presencia de un campo magnético intenso. La descripción más completa del mecanismo que da lugar a la MR en las curvas ZFC requiere de un estudio microestructural detallado que aporte información acerca de la estructura magnética del compuesto.

#### 4.6 Estudios de efecto Mössbauer

Espectros de Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  se llevaron a cabo entre 4.2 K y 77 K. Los espectros obtenidos a 4.2 K y 77 K se muestran en la Fig. 57, los cuales fueron ajustados usando la superposición de una interacción hiperfina eléctrica cuadrupolar y la interacción magnética

hiperfina. A continuación listamos algunos de los parámetros Mössbauer determinados del ajuste.

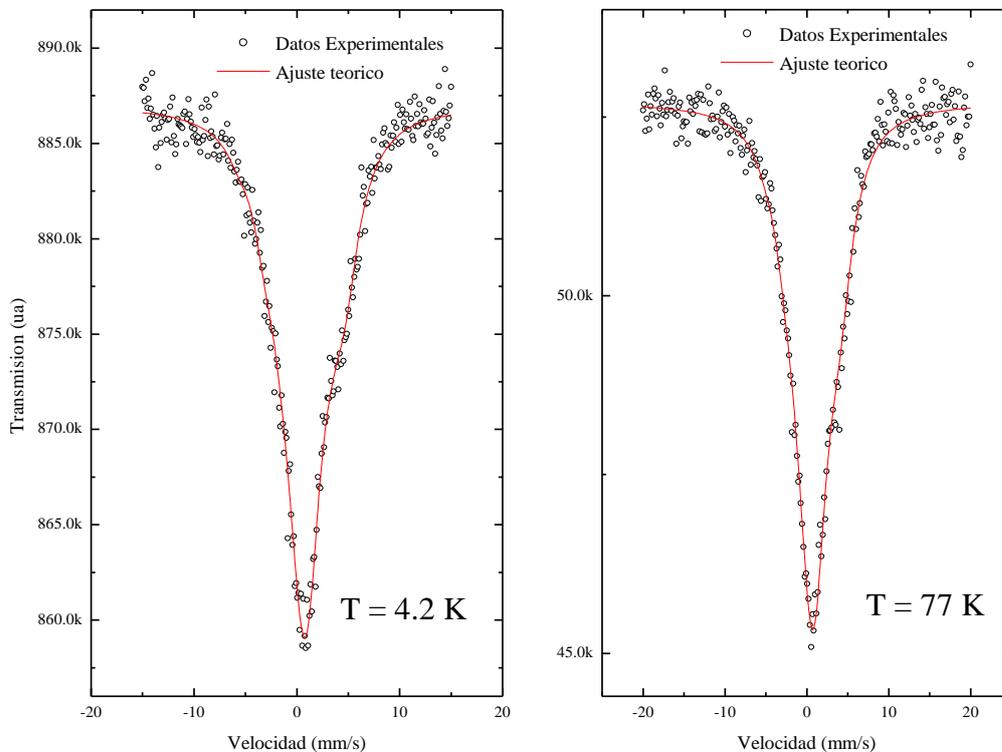


Fig. 57 - Espectro Mössbauer de  $^{151}\text{Eu}$  en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  realizado a 4.2 K y 77 K.

El valor para el desplazamiento isomérico (IS), relativo a la fuente de rayos  $\gamma$   $\text{Sm}^* \text{F}_3$ , obtenido del ajuste fue  $\text{IS} = +0.90 (0.5) \text{ mm/s}$ .

El gradiente de campo eléctrico sobre los iones de europio produce una interacción cuadripolar  $eQV_{zz}/40 = -0.38 (2) \text{ mm/s}$  ( $-264.7 \text{ MHz}$ ) a 4.2K, siendo  $eQ$  el momento nuclear cuadripolar y  $eq = V_{zz}$  el gradiente de campo eléctrico principal.

Tal como fue sugerido por C.L. Chien y colaboradores [123], el parámetro del campo cristalino se puede obtener usando la siguiente ecuación

$$V_2^0 = e^2 q Q_o^* / K_R \quad (39)$$

donde  $K_R$  es la constante de interacción hiperfina (R= tierras raras) y  $Q_o^*$  es el valor normalizado  $Q_o^* = Q/Q_o$ . En  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  el valor de  $K_{Eu}$  se conoce con precisión y es igual a  $2.9 (\pm 0.3) \times 10^{-5}$  y  $Q_o = 1.14$ . Por lo tanto, es posible determinar el valor para  $V_2^0 = 267.07 \text{ cm}^{-1}$ .

El valor de campo magnético hiperfino (HF) obtenido fue de 4.4 (1) T. La dirección del HF es perpendicular con respecto al eje local de simetría [111] e induce un momento magnético de  $0.05 \mu_B$  a 4.2K.

El hecho de que el HF presente una dirección determinada es incompatible con una distribución al azar de los momentos magnéticos y está en concordancia como el resultado obtenido del estudio magnético del sistema donde se afirma que existe una componente ferromagnética que coexiste con el estado vidrio de espín.

#### 4.6.1 Corrimiento isomérico

En primer lugar, estableceremos una discusión acerca del valor positivo del desplazamiento isomérico determinado en este estudio.

El desplazamiento isomérico es proporcional a la diferencia entre la densidad de probabilidad para los s-electrones en el núcleo del absorbente  $\psi_A(0)$  y de la fuente  $\psi_S(0)$  y viene dado por

$$ISO = \delta_A - \delta_F = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[ \left| \psi_{(0)} \right|_A^2 - \left| \psi_{(0)} \right|_S^2 \right] [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (40)$$

donde  $\Delta R = \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g$  es la diferencia entre el radio del núcleo en el estado excitado (e) estado base (g). En el caso del europio, el signo de  $\Delta R$  es positivo. Luego usando la regla general, relativa al estado de energía para el  $^{151}\text{Eu}$ , el desplazamiento isomérico tiene valor negativo en todos los casos  $\left| \psi_{(0)} \right|_A^2 < \left| \psi_{(0)} \right|_S^2$ , independiente de la estructura cristalina del compuesto [124].

Sin embargo, los compuestos semiconductores  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$  exhiben valores positivos para el corrimiento isómero [123]. En estos compuestos el oxígeno  $\text{O}^{2-}$  se encuentra enlazado iónicamente con los europios trivalentes y la densidad de electrones alrededor del anión  $\text{O}_{48f}^{2-}$  puede moverse hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . De esta manera, tiene lugar la polarización del anión debido al catión  $\text{Eu}^{3+}$ . El grado de polarización ( $\alpha_p^{48f}$ ) de los iones  $\text{O}_{48f}^{2-}$  es importante para determinar la magnitud del desdoblamiento  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda, {}^7F_J$ ). El valor de  $\alpha_p^{48f}$  depende de la electronegatividad de los cationes  $\text{A}^{3+}$  y  $\text{B}^{4+}$  que rodean a los oxígenos [111].

El movimiento de carga desde los  $\text{O}_{48f}^{2-}$  hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se traduce en una configuración del tipo  $4f^{6-\eta}5s^25p^6$ , donde la magnitud de  $\eta$  depende del grado de polarizabilidad del anión. Por lo tanto, el grado de la magnitud de  $\alpha_p^{48f}$  afecta directamente el acoplamiento espín-orbita de los orbitales  $4f^6$ . Como resultado de un alto grado de polarización disminuye el apantallamiento de la capa  $5s^2$  y aumenta la densidad de electrones-s  $\psi_A(0)$  en el núcleo [97]. Así se produce,

un desviación hacia valores positivos del corrimiento isomérico más que un cambio en el estado de valencia del catión  $\text{Eu}^{3+}$  [124].

Para algunos óxidos de europio, usualmente los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  están presentes simultáneamente. Aunque no es común hallarlos en sitios cristalográficos equivalentes como los que dispone la estructura tipo pirocloro [125]. Sin embargo, es la gran diferencia entre los valores negativos del corrimiento isomérico correspondiente a  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que permite que una medida Mössbauer usando  $^{151}\text{Eu}$  sea una herramienta ideal para asegurarse acerca del estado de oxidación del europio [124, 126]. Como se infiere rápidamente del valor obtenido para el corrimiento isomérico, en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , todos los Europio son trivalentes.

Es evidente que los valores anómalos para IS, la constante de acoplamiento espín-orbita y el momento magnético efectivo, están correlacionados y advierten sobre el protagonismo de los niveles  $^7F_j$  provenientes de  $\text{Eu}^{3+}$  excitados. Así que, el efecto observado desde el estudio Mössbauer indica que la interacción de intercambio de  $J_{4d-4f}$  está activa, en concordancia con las medidas magnéticas.

#### 4.6.2 Gradiente de campo eléctrico

Analizaremos la correlación del gradiente de campo eléctrico (*EFG*) en el sitio del europio con el parámetro de posicional  $x_{48f}$  y el estado excitado  $^7F_1$ .

La Fig. 58b muestra el gráfico de la constante de acoplamiento cuadripolar  $e^2qQ_o^*$  en función del parámetro posicional  $x_{48f}$  para nueve europio-pirocloros cubriendo aproximadamente todos los valores de  $x_{48f}$  permitidos.

Los valores normalizados  $e^2qQ_o^*$  se han tomado de la referencia [123] y son independientes de la fuente, y directamente proporcionales al *EFG* principal. Los triángulos son los valor para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , extraídos de nuestras mediciones de difracción de rayos-X de alta resolución y Mössbauer a 4.2 K.

El valor de  $x_{48f}$  obtenido para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  presenta una pequeña desviación de la respuesta lineal que exhibe la serie  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (A = Tierras raras) en función del parámetro de la red  $a$ , como se muestra en la Fig. 58a.

El gráfico de  $e^2qQ_o^*$  en función del parámetro posicional  $x_{48f}$  para  $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (M = metales de transición) muestra un comportamiento similar a la dependencia de  $x_{48f}$  con el parámetro de red. A pesar de que estos valores están ligeramente afectados por la incertidumbre en la determinación de  $x_{48f}$  por difracción de rayos-X, la desviación de la linealidad hacia valores mayores (para los compuestos con Pt, Ir, Mo y Sn) sigue la tendencia esperada si consideramos

un aumento de  $\alpha_p^{48f}$ . Por otra parte, una pequeña variación del parámetro  $x_{48f} \sim 0.018 \text{ \AA}$  tiene un efecto importante sobre  $EFG$  de  $\sim 225 \text{ MHz}$ , como también se puede apreciar de la Fig. 58b.

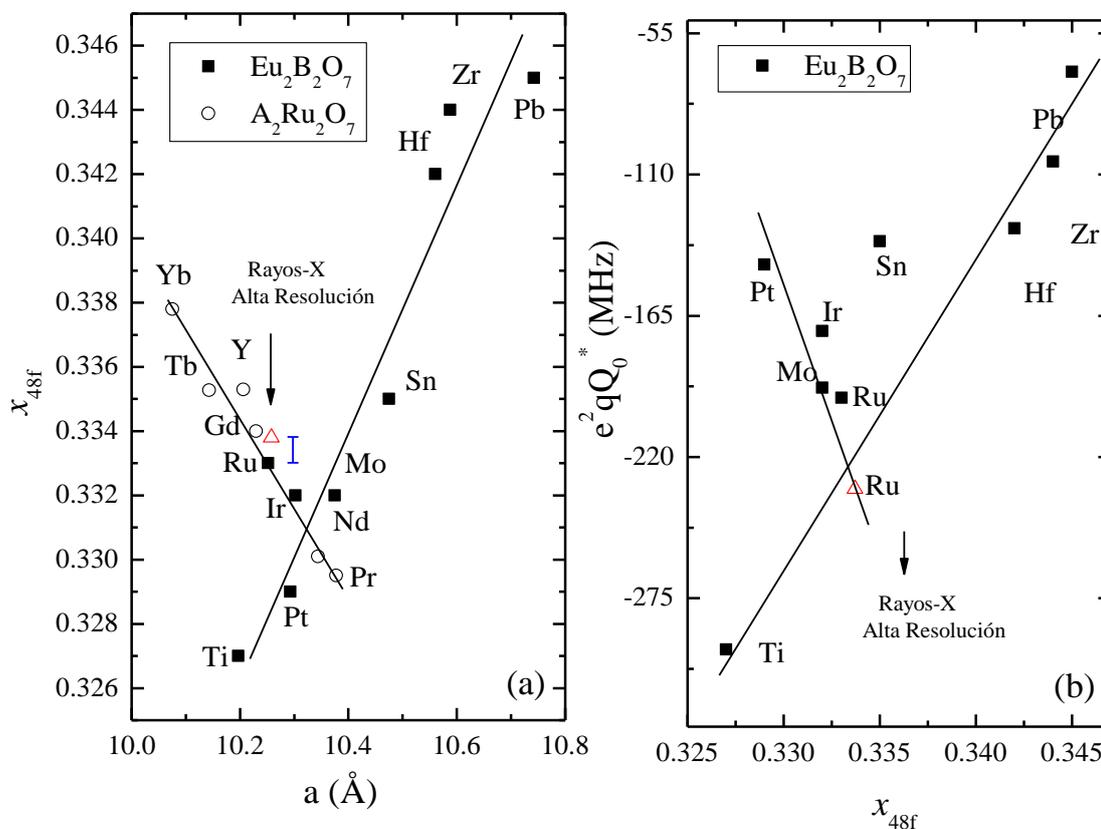


Fig. 58 - Valores de  $x_{48f}$ , parámetro de red  $a$  y  $e^2qQ_0^*$  para varios pirocloruros de rutenio y europio tomados de la referencia [123]. Los triángulos son los valores para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  obtenidos en este trabajo usando rayos-X de alta resolución y medidas de Mössbauer a 4.2 K.

En conclusión, el valor de  $x_{48f}$  afecta la posición de los oxígenos en la vecindad de los cationes (tierras raras y Ru), de manera que puede influir fuertemente en el  $EFG$  sobre el sitio A. Sin embargo, la prominente desviación se puede interpretar también considerando que la naturaleza de los enlaces covalentes-iónicos B- $\text{O}_{48f}$  e iónicos  $\text{A}^{3+}$ - $\text{O}_{48f}^{2-}$  conduce a diferentes grados de polarización del anión  $\text{O}_{48f}$  y de esta forma en cada caso se afecta de manera diferente el  $EFG$ .

Un fuerte efecto covalente Ru- $\text{O}_{48f}$  requiere una mayor distancia de enlace entre  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}_{48f}^{2-}$  y al mismo tiempo, octaedros de Ru más regulares.

La distancia  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}_{48f}^{2-}$  ( $d_{\text{Eu}-\text{O}(48f)}$ ) depende fuertemente del parámetro posicional  $x_{48f}$  y directamente proporcional al parámetro de red  $a$ . Los efectos debido a variaciones de  $x_{48f}$  y el parámetro de red sobre la distancia  $d_{\text{Eu}-\text{O}(48f)}$  son opuestos. La correlación que se establece entre ellos puede ser expresada de la siguiente manera

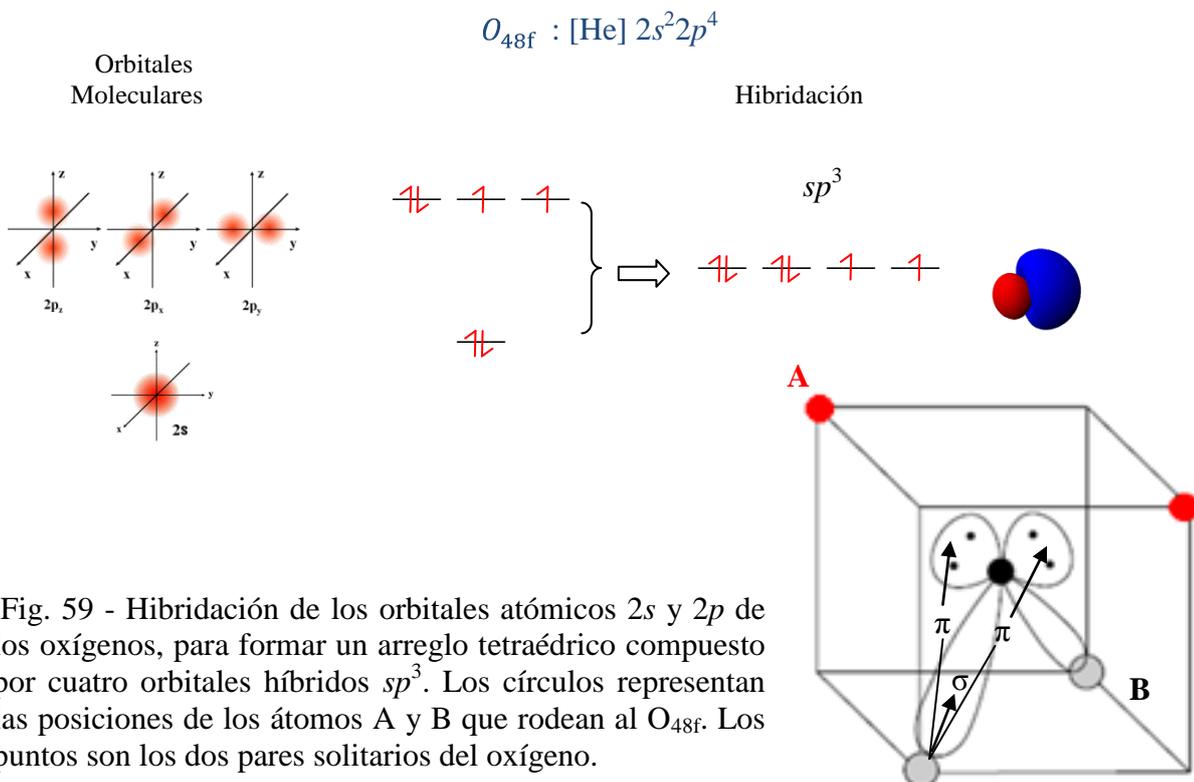
$$d_{\text{Eu-O}(48f)} = \left[ \frac{1}{32} + \left( \frac{1}{2} - x_{48f} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} a \quad (41)$$

El análisis de los datos presentados en la Tabla VII para tres pirocloros de europio ( $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_7$  con  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Ru}$  y  $\text{Sn}$ ) muestra un comportamiento irregular de  $d_{\text{Eu-O}(48f)}$  en función del radio iónico ( $r_{\text{B}^{4+}}$ ) y el parámetro de red. Sin embargo se observó una variación periódica de la constante de acoplamiento orbital [ $\lambda$ ,  ${}^7\text{F}_1$ ], y el  $EFG$ . Esta discrepancia implica que el  $EFG$  y el valor de  $\lambda$  están siendo afectados también por la polarización de la carga negativa del  $\text{O}_{48f}^{2-}$ .

Tabla VII Parámetros estructurales y de Mössbauer para tres pirocloros de europio

	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^{(a)}$	$\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7^{(b)}$	$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7^{(c)}$
$a$ (Å)	10.2048	10.25786	10.47526(3)
$x_{48f}$	0.328(1)	0.3338(2)	0.3338(10)
Eu - $\text{O}_{48f}$ (Å)	2.52(16)	2.489(3)	2.54
$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	231	269-298	300
$e^2qQ_o^*$ (MHz)	-293(4)	-232	-136(4)
$r_{\text{B}^{4+}}$ (Å)	0.745	0.76	0.83

(a)- Referencias[109, 123], (b)- este trabajo, (c)-referencias [110, 123, 127]



Los  $\text{O}_{48f}$  se encuentran orientados tetraedralmente con dos iones  $\text{A}^{3+}$  y dos  $\text{B}^{4+}$  como se muestra en la Fig. 59. Los dos orbitales híbridos  $sp^3$  ocupados por los pares solitarios también están disponibles para formar enlaces covalentes tipo  $\pi$  con el metal. Evidentemente la naturaleza de estos enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  entre los metales de transición y los orbitales híbridos  $sp^3$  del  $\text{O}_{48f}$ , afecta a la  $\alpha_p^{48f}$ . Nosotros, podemos distinguir en la Fig. 59 que para cada oxígeno dos de los orbitales  $sp^3$  tienen simetría  $\pi$  y sólo uno tiene simetría  $\sigma$  con respecto al metal.

Las diferencias entre los valores de energía del estado excitado  ${}^7F_1$  para el europio en los compuestos  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  vienen dadas por la fuerza y el tipo de enlace B- $\text{O}_{48f}$ . La naturaleza de estos enlaces está determinada por la configuración electrónica de cada anión  $\text{Sn}^{4+}$  ( $[\text{Kr}] 4d^{10}$ ) y  $\text{Ti}^{4+}$  ( $[\text{Ar}] 3d^0$ ). En los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  los orbitales  $3d$  vacíos se encuentran disponibles para formar enlaces tipo  $\pi$  con los pares no compartidos disponibles en los orbitales  $sp^3$  del  $\text{O}_{48f}^{2-}$ . Sin embargo, los iones de  $\text{Sn}^{4+}$  presentan sus orbitales  $4d$  llenos y no pueden participar de estos enlaces tipo  $\pi$ . En consecuencia, el cambio del centro de la densidad de carga negativa en torno a los  $\text{O}_{48f}^{2-}$  apuntando hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$  será mayor en  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  que en  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , como se muestra en la Fig. 60. Por este motivo, la magnitud del desdoblamiento orbital ( $\lambda, {}^7F_1$ ) para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  es inferior a la del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [111].

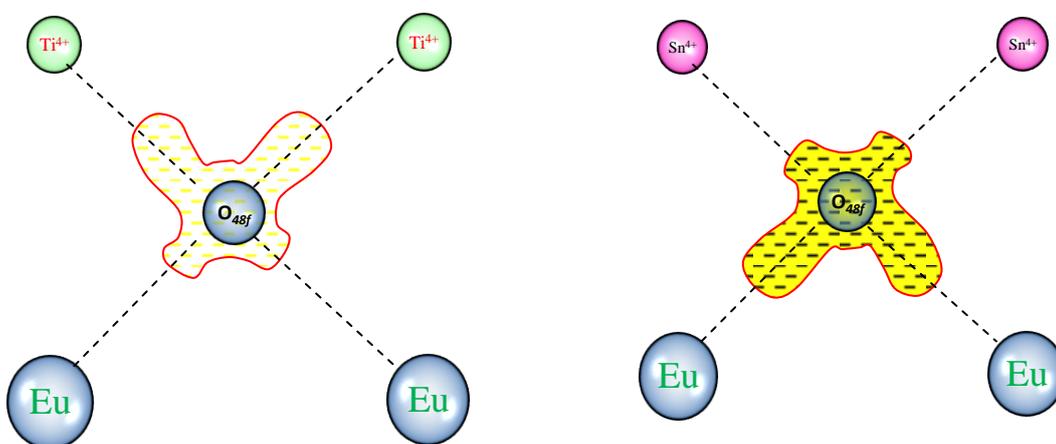


Fig. 60 - Dibujo esquemático de la polarización de la densidad de carga alrededor de los  $\text{O}_{48f}$  (a) en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (b) y en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

El rutenio presenta una configuración electrónica  $\text{Ru}^{4+}([\text{Kr}]4d^4)$ , de manera que además de formar los enlaces tipo  $\pi$ , surge una compleja interacción electrostática y de intercambio  $J_{4d-4f}$  debido a la presencia de orbitales  $4d$  semillenos con  $S = 1$ .

La interacción magnética que se establece entre el electrón que ocupan el orbital  $m_l = -3$  en nivel excitado  ${}^7F_1$  y los dos electrones desapareados del Ru  $t_{2g}$  (en la presencia de un campo magnético externo) justifican la correlación observada entre  $\lambda$  y  $C_{Ru}$ .

Es importante notar en la Fig. 59 que los orbitales  $sp^3$  llenos, tienen simetría de enlace tipo  $\sigma$  con relación al eje A-O<sub>48f</sub>. Consecuentemente los enlaces iónicos  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}_{48f}$  compiten con los enlaces covalentes  $\text{Ru-O}_{48f}$ .

Las distancias Eu-Eu, Eu-Ru y Ru-Ru son relativamente pequeñas ( $\sim 3.63 \text{ \AA}$ ), de manera que una interacción directa junto con una interacción catión-O<sub>48f</sub>-catión mediada por los enlaces  $sp^3$ - $\pi$  favorece la interacción magnética.

#### 4.7 Estudio de Orbitales Moleculares

En esta Sección presentamos un esquema que ilustra la orientación de los orbitales  $m_l = -2$  (vacío) y  $m_l = -3$  (ocupado con un electrón) correspondientes al nivel excitado  ${}^7F_1$  del europio y su orientación relativa respecto a los octaedros de rutenio.

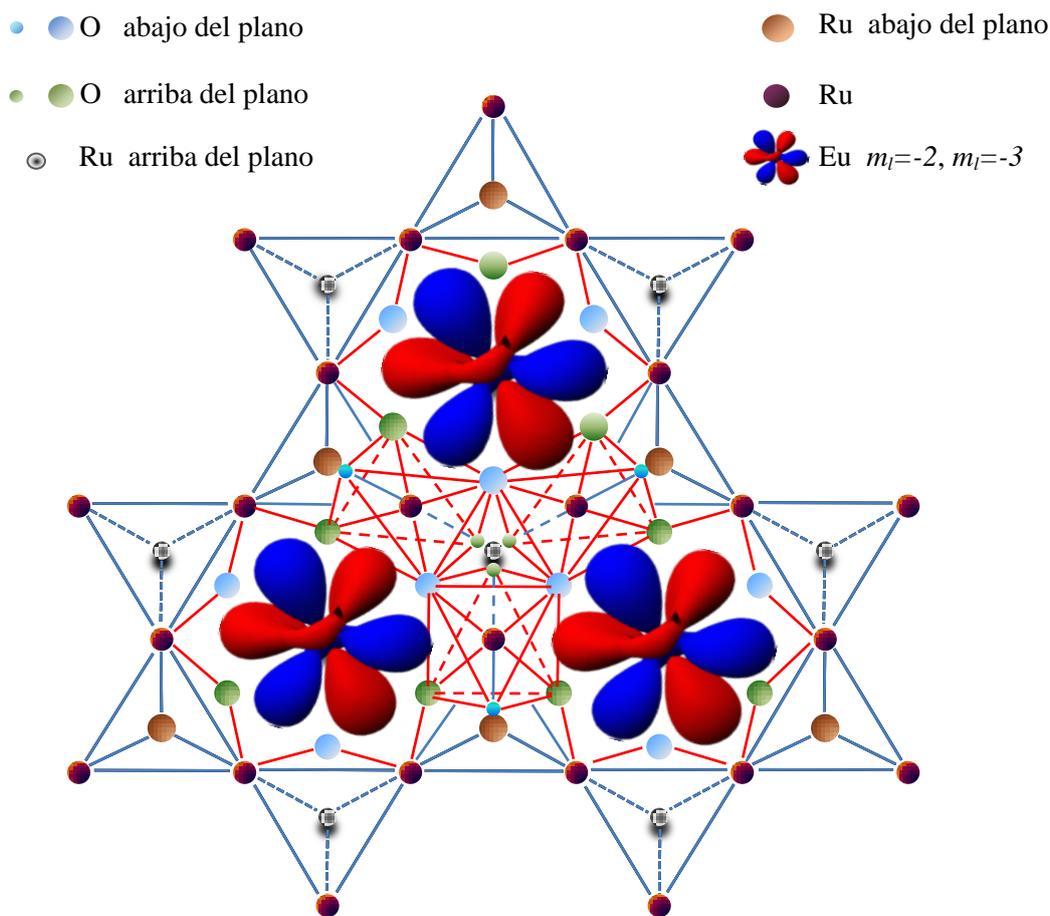


Fig. 61 - Proyección esquemática sobre el plano, de la red 3D-Kagomé para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

En la Fig. 61 mostramos una vista a lo largo del eje  $z$  de un plano de la red de Kagomé correspondiente al compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , también se pueden observar los rutenios formando tetraedros por encima y por debajo del plano. Hemos esquematizado la orientación de los octaedros de rutenio junto con el acoplamiento de los orbitales  $m_l = -2$  y  $m_l = -3$  provenientes del nivel  ${}^7F_1$ . Nótese que los seis cationes seleccionados (tres para el europio y tres para el rutenio) pertenecen a la red de Kagomé que se encuentra sobre el plano de la Fig. 61. Los orbitales correspondientes al nivel excitado del europio se encuentran alargados hacia el centro de los octaedros de rutenio, apuntando y ejerciendo presión en la dirección del eje de simetría  $C_3$ . Esta particularidad se traduce en una mayor distorsión del octaedro (aumento de  $x_{48f}$ ) tal y como fue determinado de nuestro estudio estructural, ver Sección 4.1.

Como se puede observar una configuración de este tipo sugiere la superposición del orbital  $m_l = -3$  con los orbitales moleculares del complejo metálico  $[\text{RuO}_6]^{-n}$ , por este motivo iniciamos el estudio cualitativo y cuantitativo de su configuración electrónica.

#### 4.8 Estudio cualitativo de la distribución electrónica

Desde el punto de vista de la Teoría de Orbitales Moleculares (OM) la formación de un complejo metálico envuelve la reacción entre un ligando (base Lewis) y un metal o ion metálico (ácido Lewis) formando enlaces covalentes coordinados entre ellos.

Este modelo usa las hibridaciones de los orbitales de valencia  $s$ ,  $p$  y  $d$  de los metales para describir la forma de enlace y las propiedades magnéticas de las moléculas. Por ejemplo, la imagen de la teoría OM para los enlaces del átomo de Ru 6-coordinado, con simetría  $D_{3d}$ , es a través de una hibridación usando tres  $4d$  y tres  $5p$  orbitales del átomo de Ru para formar seis equivalentes  $d^3p^3$  orbitales híbridos dirigidos hacia los vértices de un poliedro trigonal antiprismático. Estos orbitales poseen la simetría adecuada y son los que participan del enlace tipo  $\sigma$  con los oxígenos.

Usando el criterio magnético que le confiere a los átomos de rutenio una configuración  $t_{2g}^4$  con un bajo espín  $S = 1$ , seleccionamos los orbitales  $4d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) que junto a los orbitales  $5p$  permiten la formación de los orbitales híbridos para participar en los enlaces. De manera que sería necesario promover tres electrones desde el orbital  $4d$  hacia los  $5p$  como se muestra en la Fig. 62a,b.

Esta configuración permite la formación de cuatro enlaces  $\sigma$  (cada enlace consta de dos electrones uno proveniente del metal y el otro del átomo de oxígeno) y dos enlaces  $\pi$ . La teoría de enlaces moleculares también establece que los pares de electrones que participan del enlace  $\pi$  son proveídos por los oxígenos, tal y como se muestra en la Fig. 62c. De manera que los enlaces

covalentes que se establecen entre el Ru y los oxígenos son de tipo  $\pi$  y  $\sigma$  [128], de ahí que la polarización no ocurre de igual manera en todos los  $\text{O}_{48f}$ .

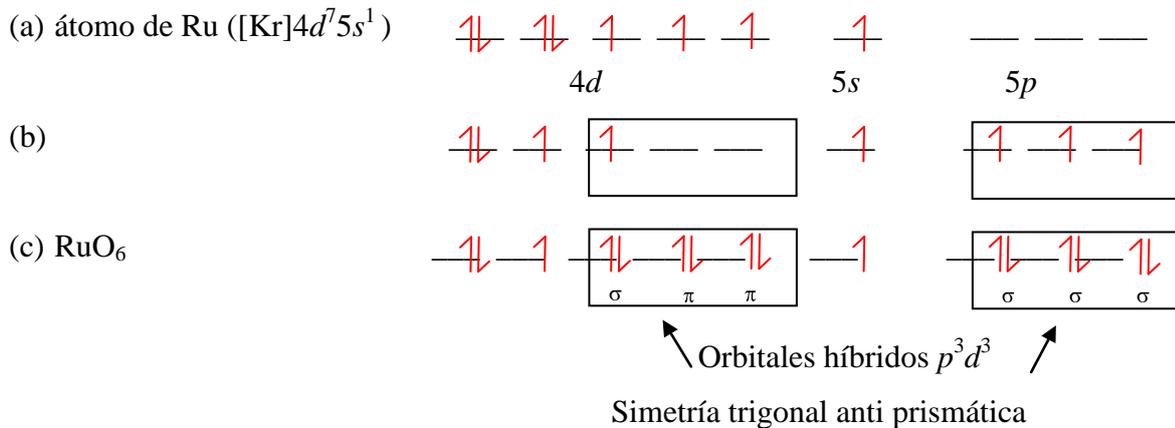


Fig. 62 - Descripción de la hibridación  $p^3d^3$  para los octaedros de Rutenio con simetría trigonal antiprismática  $D_{3d}$ .

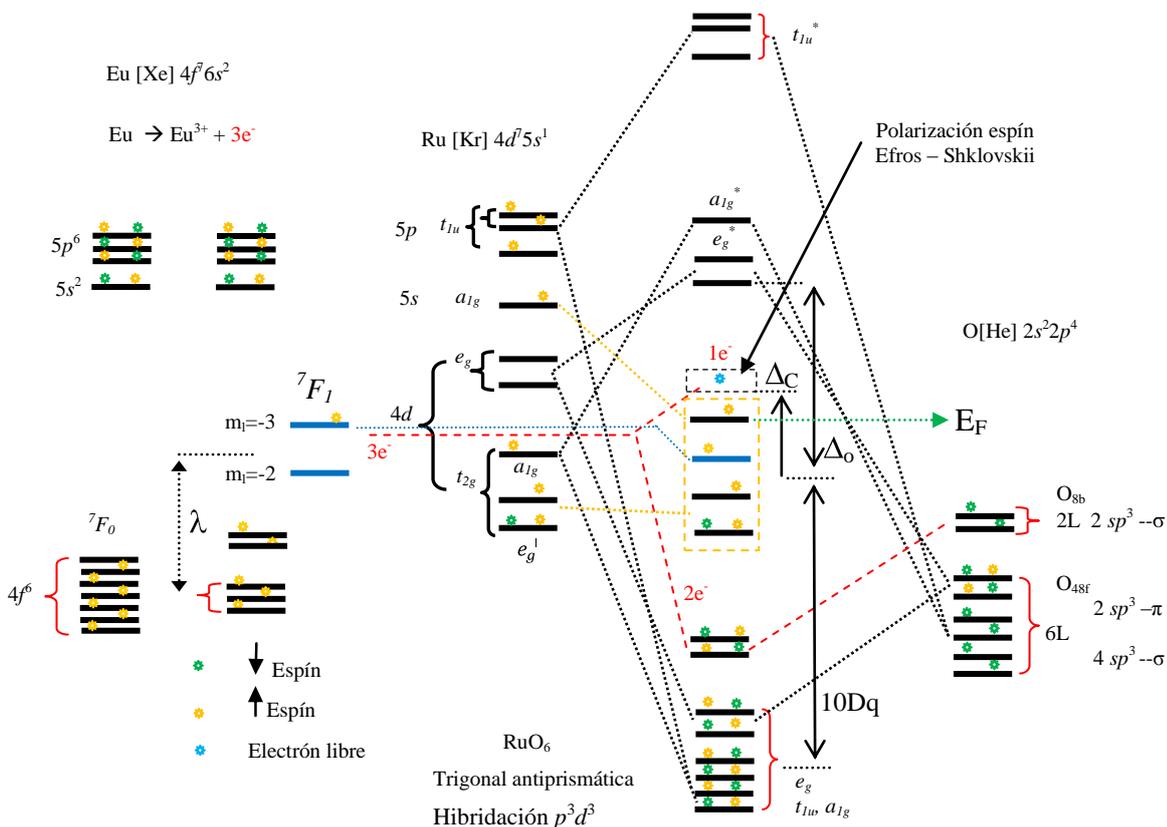


Fig. 63 - Representación esquemática del diagrama de energía para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  con estructura tipo pirocloro. Los paréntesis rojos indican niveles próximos en energía.

La Fig. 63 muestra el diagrama de energía de orbitales moleculares para el complejo  $\text{RuO}_6$  formando cuatro enlaces  $\sigma$  y dos  $\pi$  con los  $\text{O}_{48f}$ . En la región central (recuadro amarillo) de la figura se puede observar la superposición del orbital  $m_l = -3$  del nivel  ${}^7F_1$ , correspondiente al átomo de  $\text{Eu}^{3+}$ , con los orbitales  $t_{2g}$  del Rutenio. El enlace iónico  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}_{8b}^{2-}$  también fue

representado. Los niveles de energía por encima y por debajo del nivel de Fermi ( $E_F$ ) tienen carácter  $e_g$  y  $t_{2g}$  respectivamente, sin embargo los niveles de energía correspondientes al estado excitado  ${}^7F_1$  pueden dar un considerable aumento a la densidad de estados cerca del nivel de Fermi.

La diferencia de energía  $\Delta_o \gg \Delta_c \sim 0.29$  eV entre el centro de gravedad de la banda  $t_{2g}$  y  $e_g$ , unido al carácter covalente que se establece entre los Rutenios y los oxígenos, le confieren al compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  el comportamiento semiconductor observado en las curvas de resistividad  $\rho(T)$ . Entre tanto la presencia de un gap de Coulomb  $\Delta_c$  puede causar una perturbación importante de las propiedades eléctricas, desviando significativamente la curva  $\rho(T)$  de la tendencia típica que caracteriza el efecto Mott.

La configuración electrónica considerando solamente los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  para el Ru- $\text{O}_{48f}$  puede ser escrita como  $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4$ . Sin embargo la contribución del electrón que forma parte del estado excitado  ${}^7F_1$  produce un aumento de la densidad electrónica en la vecindad del nivel de Fermi. Esta situación es propicia para que se pongan de manifiesto los efectos de anisotropía, dispersión y/o polarización electrónica.

Del diagrama de orbitales moleculares podemos concluir que los átomos de  $\text{Ru}^{4+}$  presentan un estado de bajo espín  $t_{2g}^4$  formado por un singlete bajo en energía con  $S = 0$  y un doblete alto en energía con  $S = \pm 1$ . Sin embargo no debemos desconsiderar la interacción de intercambio  $J_{f-d}$  debido a la presencia de un electrón desapareado (en la vecindad del doblete) procedente del estado excitado  ${}^7F_1$ . Este resultado está en consonancia con el momento magnético anómalo determinado del ajuste de las curvas de susceptibilidad.

#### 4.9 Cálculo teórico de la estructura electrónica

En este epígrafe presentamos los cálculos teóricos de la densidad de estados (DOS) para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  realizados en colaboración con los teóricos Dr. Daniel Khomskii y Dr. Serguey Streltsov. Fueron utilizadas dos aproximaciones a la teoría del funcional de la densidad (DFT): la Aproximación de Densidad Local (*Local Density Approximation* LDA) y Aproximación de Densidad Local de Espín con un término de Hubbard (*Local Spin Density Approximation* LSDA+U). Para estos estudios fueron utilizados los datos de la estructura cristalina obtenidos a  $T = 5\text{K}$ .

En la Fig. 64 presentamos los resultados del estudio LDA. Como se puede observar, a partir de la curva obtenida para la densidad de estados total y conociendo la contribución  $t_{2g}$  (línea roja) y  $e_g$  (línea azul) de los rutenios, es posible identificar la contribución proveniente de los oxígenos (color naranja) y de los europios (color amarillo).

En el cálculo LDA se ha introducido un potencial  $U$  que actúa sobre los estados  ${}^7F_1$  de los Europios. El efecto de  $U$  es mover los estados localizados  $\text{Eu-}4f^6$  en el nivel de Fermi. Este es un detalle técnico que impide que exista solapamiento de cargas.

El calculo LDA fue realizado para extraer el parámetro más importante para cualquier estado electrónico: la diferencia de energía  $\Delta_0$  como resultado del desdoblamiento de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  debido al campo cristalino (CF). Esta energía puede ser obtenida de la diferencia entre los centros de gravedades de las bandas  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  fue obtenido  $\Delta_0=3.04\text{eV}$ .

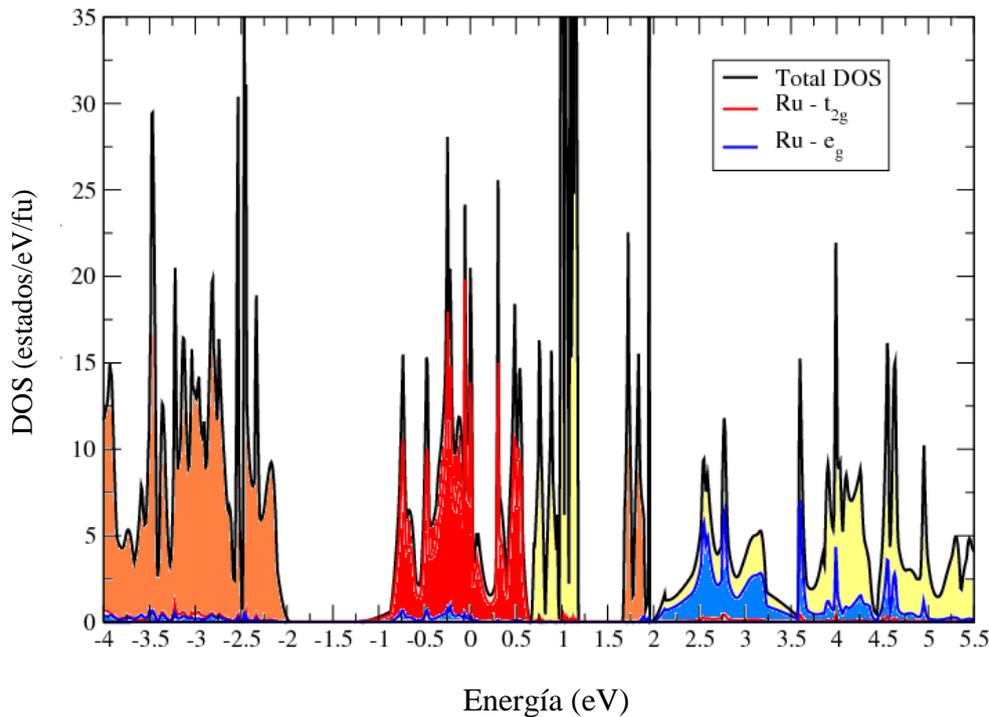


Fig. 64 – Densidad de estados calculada para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  utilizando LDA. La contribución proveniente de los oxígenos fue identificada de color naranja y los europios de color amarillo.

Para  $\text{Ru}^{4+} 4d^4$  una configuración de alto espín (HS)  $S=2$  puede obtenerse sólo en el caso de que  $3J_H > \Delta_0$ . Por lo tanto, en base a los resultados LDA podemos concluir que el estado HS no puede ser estabilizado en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Como se puede observar del calculo LDA la banda de valencia atraviesa el nivel de Fermi ( $E_F = 0$ ) extendiéndose hasta  $\sim 0.75$  eV, lo que le confiere carácter metálico al compuesto. Este resultado es muy diferente de lo observado experimentalmente, siendo el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  aislante  $\rho(5\text{K}) \rightarrow \infty$ .

Por otra parte, también se puede observar un pico intenso proveniente de los europios ubicado justo por encima de la banda  $t_{2g}$ . Haciendo la salvedad de que la energía del nivel excitado  ${}^7F_1$  es más pequeña  $0.33\text{eV} < \lambda < 0.037$  eV, podemos constatar que existe la

posibilidad de un acercamiento entre los niveles  $t_{2g}$  y  ${}^7F_1$  como fue discutido del diagrama de orbitales moleculares (ver Fig. 63).

En conclusión, los cálculos LDA dan una descripción buena, aunque aproximada, de la distribución electrónica del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Las divergencias observadas con el experimento tienen su origen, fundamentalmente, en desconsiderar la interacción magnética y electrostática que se establece entre Ru-Ru, Eu-Eu y Eu-Ru.

Sin embargo es posible establecer una clara analogía con el diagrama de energía cualitativo obtenido de la teoría Orbital Molecular (OM) (ver Sección 4.7). La Fig. 65 facilita la comparación entre ambos enfoques, cualitativo (OM) y cuantitativo (DOS).

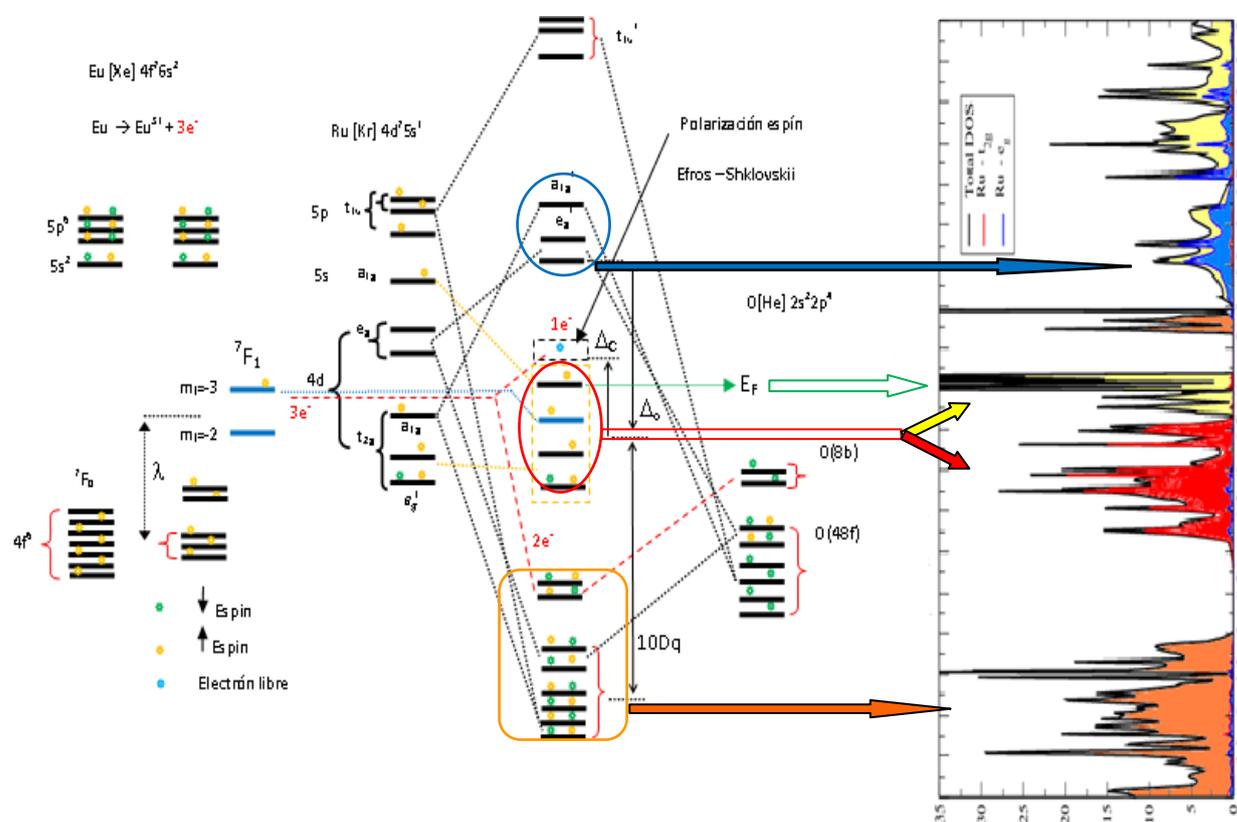


Fig. 65 – Comparación de los estudios cuantitativos de orbitales moleculares y los resultados teóricos de densidad de estados, calculados utilizando LDA, para el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Como por lo general, el cálculo LDA proporciona una descripción pobre para óxidos de metales de transición fuertemente correlacionados se realizan cálculo LSDA +U. Para realizar una descripción más realista hay que tener en cuenta la repulsión de Coulomb y el magnetismo específico para el compuesto. Estos detalles se pueden tener en cuenta en los cálculos LSDA + U.

En la Fig. 66 presentamos los resultados del cálculo LSDA + U. En este caso, considerando que existe fuerte correlación electrónica. Ésta pudiera ser una aproximación a la situación real



Todo por debajo de -2 eV es debido al oxígeno, mientras que la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia tienen un carácter mayoritario Ru-4d. La diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es de  $\sim 0.15$  eV lo que le confiere carácter aislante al compuesto en concordancia con los experimentos. Los momentos magnéticos que se obtienen del cálculo son  $\mu(\text{Ru}) = 1.53 \mu_B$  y  $\mu(\text{Eu}) = 5.99 \mu_B$ .

El valor obtenido para el momento magnético de los rutenios junto con su distribución de espín (ver Fig. 67) pertenece a una configuración  $t_{2g}^4$  con  $S = 1$ . Sin embargo el valor obtenido para el momento magnético de los europios es excesivo. Los europios en su estado fundamental  ${}^7F_0$  no son magnéticos, como máximo puede exhibir un  $\mu(\text{Eu}) = 2.12 \mu_B$  considerando que todos los europios se encuentran en el estado excitado  ${}^7F_1$ .

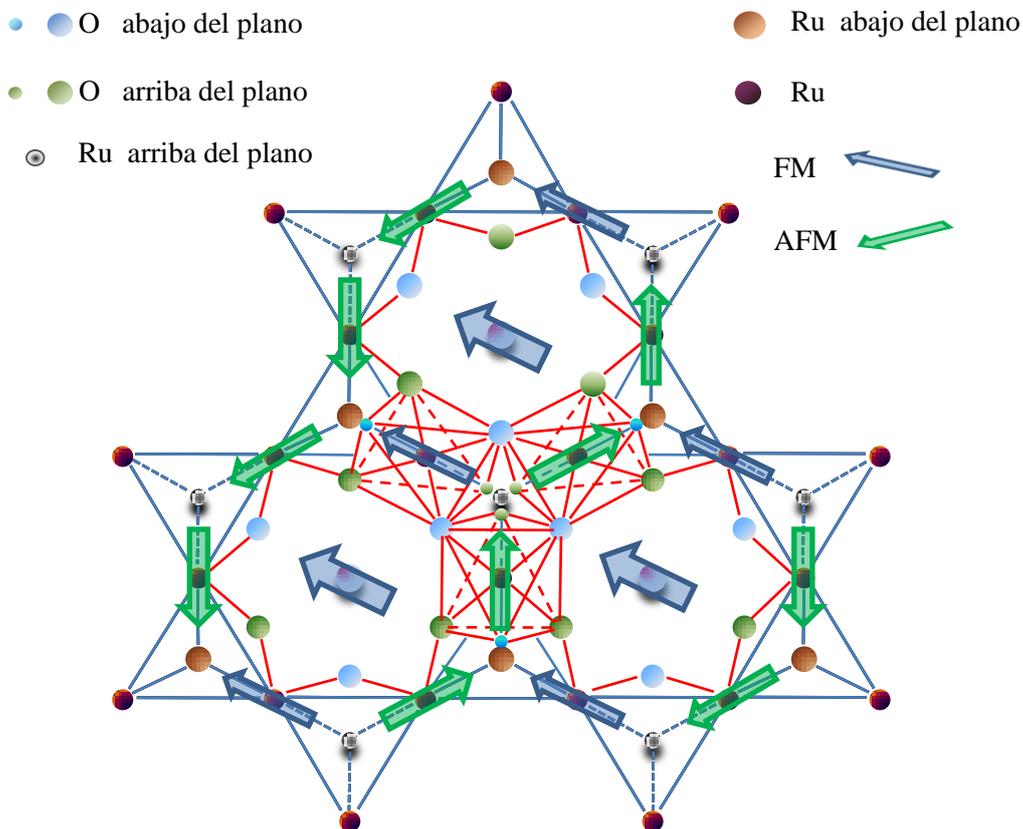


Fig. 68 Posible estructura magnética del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

Consecuentemente, los valores para los momentos magnéticos encontrados en el cálculo no son del todo aceptables y también están en contraste con los resultados experimentales. Evidentemente desconsiderar la interacción magnética Eu-Ru no conduce a una correcta

descripción de las propiedades magnéticas del compuesto, demostrando el papel esencial que desempeñan dichas interacciones en el panorama real que describe la estructura electrónica del compuesto.

En conclusión interpretamos del cálculo LSDA+U y de la distribución de espín, que los rutenios se ordenan antiferromagnéticamente. A pesar de la ausencia de información detallada acerca de la estructura magnética exacta para este compuesto, fue asumido que la mitad de los rutenios, en una celda unitaria, tiene una determinada dirección de espín mientras que la otra mitad tiene otra dirección. Como resultado de esta elección, la estructura antiferromagnética se corresponde con la situación donde cuatro de los seis vecinos más cercanos del rutenio tienen espín opuesto tal y como fue esquematizado en la Fig. 68.

Sin embargo la presencia de un espín desapareado proveniente del nivel  $^7F_1$  puede romper esta configuración de espín, ejerciendo una influencia hacia un posible orden ferromagnético de corto alcance tal y como fue evidenciado de las medidas magnéticas.

Consecuentemente es de esperar un fuerte aumento de la correlación magnética Ru-Eu en la presencia de un campo magnético externo.

#### 4.10 Conclusiones

En este capítulo hemos realizado la caracterización estructural, físico-química y electrónica del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

De los estudios de difracción de rayos-X de alta resolución, obtenidos a 300 K y 5 K, se observó que el parámetro posicional  $x_{48f}$  permanece prácticamente invariable con la disminución de la temperatura. Además la contracción del parámetro de red afecta por igual las distancias de enlace  $\text{Eu-O}_{48f}$  y  $\text{Ru-O}_{48f}$ , lo que conlleva a que no existan variaciones significativas del ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  a 5K y 300 K. Por lo tanto, el parámetro  $\Theta$  que mide la distorsión del octaedro no cambia significativamente a bajas temperaturas.

Realizamos una comparación de estos resultados estructurales con los obtenidos en la serie  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Tierras raras}$ ) [47, 48, 71]. En el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se observó una desviación positiva del valor esperado para  $x_{48f}$ . Este resultado es un reflejo directo del aumento de la distancia de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}$  y consecuentemente una disminución de la distancia  $\text{Eu-O}_{48f}$ . Los oxígenos  $\text{O}_{48f}$  se encuentran ligeramente alejados de los iones de rutenio y más cercanos a los iones de europio. Sin embargo, la distancia  $\text{Eu-O}_{8b}$  sigue la tendencia esperada dentro de la serie. Consecuentemente, los ángulos de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  también son menores que lo esperado, de manera que la distorsión  $\Theta$  que experimenta el octaedro de  $\text{RuO}_6$  es mayor que la que le correspondería a este compuesto. Esto se traduce en un octaedro de rutenio que

experimenta una compresión anómala a lo largo de uno de los ejes  $C_3$  y por tanto un octaedro menos regular que lo esperado. Fue determinado que el origen de esta compresión está íntimamente relacionado con la estructura electrónica del catión  $\text{Eu}^{3+}$ .

Estas características estructurales, junto con una inusual distribución electrónica, convierten al compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en un caso especial dentro de la familia de pirocloros con tierras raras.

Para estudiar las propiedades magnéticas se realizaron medidas de susceptibilidad-dc, con campo magnético aplicado. Las curvas de susceptibilidad, realizadas en régimen ZFC y FC, exhiben una divergencia por debajo de  $T_1=118$  K y luego aparece una segunda divergencia a  $T_2 = 23$  K seguido de un decrecimiento de la susceptibilidad en ZFC, mientras que en régimen FC se observa un aumento de la susceptibilidad por debajo de esta temperatura hasta saturar en  $\sim 0.22$  emu/mol.

Las tendencias descritas nos permitieron identificar que el sistema evoluciona hacia un estado vidrio de espín. Sin embargo, también se observaron transiciones hacia valores negativos (diamagnetismo) para 50, 25 y 10 Oe en las curvas de susceptibilidad ZFC, algo inesperado para un sistema vidrio de espín convencional. Para intentar determinar si el origen de esta anomalía es intrínseco de la muestra realizamos un experimento especial usando el SQUID y se demostró que esta caída en la susceptibilidad es una magnetización real que experimenta el material.

Por otra parte la temperatura de transición  $T_1 = 118$  K, donde comienza la divergencia entre las curvas de susceptibilidad realizadas en régimen FC y ZFC, es mayor en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  que en el compuestos donde la tierra rara es no magnética. Este aumento se debe probablemente a que el momento magnético de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  (debido a sus estados excitados) contribuye a la interacción magnética de intercambio Ru-Ru.

Para separar ambas contribuciones a la magnetización se realizó un estudio cuantitativo de las curvas de susceptibilidad. Los resultados muestran que la constante de acoplamiento espín-orbita del europio está correlacionada con el valor anómalo de la constante de Curie  $C_{Ru}$  y ambas aumentan con el campo magnético aplicado. Este comportamiento indica que, la dependencia de  $C_{Ru}$  con el campo magnético tiene origen en la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , afectada fuertemente por la polarización del anión y los enlaces covalentes.

Por este motivo, el alto valor del momento magnético  $\mu_{Ru}$  experimental tiene origen en la compleja interacción magnética entre Ru-4d y Eu-4f. Esto sugiere que la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , entre  $\text{Ru}^{4+}$  ( $S = 1$ ) y  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_1$ ), influencia la susceptibilidad magnética incluso a altas temperaturas en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Las mediciones de susceptibilidad-ac realizadas a diferentes frecuencias ( $f = 80, 888$  y  $8888$  Hz), permitieron confirmar la existencia de un estado tipo vidrio de espín a  $T_2 \sim 23$ K. En esta

temperatura se observó un pico que, con el decrecimiento de la frecuencia, se desplaza hacia bajas temperaturas. Mientras que a  $T_1 = 118$  K no se encontró ninguna anomalía indicando que esta transición no es un vidrio de espín único.

Las medidas de calor específico revelaron un salto a 118 K, el cual envuelve un cambio en la entropía magnética de los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  igual a  $3.4 \text{ mJ/molK}^2$ . Este valor indica que  $\sim 19\%$  de los rutenios se ordenan a esta temperatura.

Con el objetivo de confirmar los resultados anteriores se realizaron mediciones de magnetización isotérmica  $M(H)$  a diferentes temperaturas 5, 35, 80, 120 y 150 K. Las curvas  $M(H)$  exhiben una dependencia lineal sin señal de alcanzar la saturación con campos hasta 50 kOe y bajas temperaturas. A temperaturas  $T < T_1 < T$  no se observó histéresis magnética. Ambos comportamientos son característicos de una transición vidrio de espín [72, 75]. Sin embargo, existe una pequeña magnetización remanente ( $M_r$ ) por celda unitaria que alcanza su valor máximo a 5K. Estos resultados indicaron que coexiste orden ferromagnético de corto alcance junto con el estado vidrio de espín.

Un resultado experimental que en un principio parecía intrigante, es que las curvas  $M(H)$  medidas a bajos campos y temperaturas (al igual que las curvas de susceptibilidad ZFC) comienzan en la región negativa del eje de magnetización. Este comportamiento fue analizado en detalle y ha sido explicado considerando que existe un campo dipolar negativo en el interior de la muestra durante el proceso inicial de enfriamiento.

Los resultados experimentales demostraron que existe fuerte anisotropía magnética donde algunos momentos se orientan en la dirección y sentido del campo magnético externo, mientras otros permanecen prácticamente inalterados cuando aplicamos campos magnéticos pequeños. Estos momentos que permanecen inalterados permiten que el sistema recobre su magnetización inicial cuando el campo magnético es suprimido, debido a la interacción de intercambio que se establece entre momentos ordenados.

Aplicando el criterio de frustración en nuestras muestras para  $T_1$  encontramos que  $f \sim 2.54$ , lo que indica un bajo nivel de frustración a 118 K. Por el contrario para  $T_2$  encontramos que  $f \sim 13.03$  que ya corresponde a un sistema con elevada frustración magnética.

La dependencia del calor específico con la temperatura mostró un salto a  $T_1 = 118$  K, sin embargo a  $T_G = 23$  K no se observó ninguna anomalía. El pequeño salto en el calor específico observado a  $T_1$  sugiere una transición de segundo orden con origen magnético. Este comportamiento confirma los resultados obtenidos de las curvas magnéticas donde fue sugerido que la transición a 118 K no era una transición vidrio de espín convencional. Mientras que la

ausencia de anomalías a bajas temperaturas sugiere que la transición magnética a  $T_2$  es esencialmente un vidrio de espín.

En conclusión, podemos decir que aproximadamente el 19% de los espines en la red de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se ordenan a  $T_1$ , mientras otros permanecen fluctuando (en gran escala, por debajo de esta aparente temperatura de congelación) hasta alcanzar el verdadero estado de vidrio de espín a  $T_2$ . Por otra parte una componente ferromagnética de corto alcance coexiste con un estado vidrio de espín, en un amplio rango de temperaturas. Por lo tanto, el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  realmente se encuentra en el límite entre un sistema vidrio de espín – antiferromagnetismo con débil componente ferromagnética.

El estudio de las propiedades eléctricas revela que la resistividad presenta un comportamiento semiconductor por debajo de 300K, débilmente dependiente de la temperatura, seguido de una abrupta transición hacia un estado aislante justo por debajo de la temperatura  $T_1=118$  K. La resistividad a temperatura ambiente es de  $\rho = 3.58 \Omega\text{cm}$  y aumenta casi seis órdenes de magnitud alcanzando el valor de  $\rho \sim 0.34 \text{ M}\Omega\text{cm}$  a 56 K.

Esta abrupta transición resistiva en función de la temperatura fue explicada considerando que ocurre una condensación de los electrones de conducción en una banda localizada encima del nivel de Fermi, donde el *gap de Coulomb* pudiera desempeñar un papel prominente a bajas temperaturas. Este modelo es descrito por el mecanismo Efros – Shklovskii. Por el momento no parece inmediato comprender qué relación existe entre dicha condensación y el comportamiento magnético observado. En todo caso, dicha condensación no existe en  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde solo se observa una única transición magnética.

Por otra parte se obtuvo magneto-resistencia negativa en FC y ZFC, excepto para las mediciones realizadas por debajo de 80 K. En el resto de los casos desde  $\sim T_1$  hasta 200 K la magnetoresistencia (MR) negativa aumenta gradualmente cuando nos aproximamos desde 200 K hasta la temperatura  $T_1$ , donde se observa la transición metal-aislante en las curvas de resistividad  $\rho(T)$ . Este efecto es más pronunciado en régimen FC y a altos campos magnéticos.

Este tipo de MR negativa se podría atribuir en principio a dos mecanismos: i) la progresiva supresión de las fluctuaciones de espín de los momento magnéticos no ordenados debido a la acción del campo magnético aplicado, ii) un aumento de la orientación de la débil componente ferromagnética en la dirección del campo. Dado que la disminución de la temperatura reduce las fluctuaciones térmicas y por lo tanto disminuye la dispersión magnética, existe un aumento de la MR negativa. Por el contrario la magnetización remanente es prácticamente constante en este rango de temperatura y por lo tanto y por lo tanto no es probable que juegue un papel fundamental.

Espectros de Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  se llevaron a cabo entre 4.2 K y 77 K. Los datos fueron ajustados usando la superposición de una interacción hiperfina eléctrica cuadripolar y la interacción magnética hiperfina. El valor para el desplazamiento isomérico, obtenido del ajuste fue de + 0.90 (0.5) mm/s. El valor positivo del desplazamiento isomérico demuestra que la densidad de electrones alrededor del anión  $\text{O}_{48f}^{2-}$  se mueve hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . De esta manera, tiene lugar la polarización del anión debido al catión  $\text{Eu}^{3+}$ .

Los valores anómalos para IS, la constante de acoplamiento espín-orbita y el momento magnético efectivo, están correlacionados y advierten sobre el protagonismo de los niveles  $^7F_J$  provenientes de  $\text{Eu}^{3+}$  extrínsecos. Así que, el efecto observado desde el estudio Mössbauer indica que la interacción de intercambio de  $J_{4d-4f}$  está activa, en concordancia con las medidas magnéticas.

Finalmente fue realizado un estudio cualitativo de la distribución electrónica del sistema utilizando la teoría de orbitales moleculares y se obtuvo que el rutenio además de formar enlaces covalentes tipo  $\sigma$  con los  $\text{O}_{48f}$ , también establece enlaces covalentes tipo  $\pi$  [128], de ahí que la polarización no ocurre de igual manera en todos los  $\text{O}_{48f}$ . Los enlaces iónicos  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}_{48f}$  compiten con los enlaces covalentes  $\text{Ru}-\text{O}_{48f}$ . Las distancias  $\text{Eu}-\text{Eu}$ ,  $\text{Eu}-\text{Ru}$  y  $\text{Ru}-\text{Ru}$  son relativamente pequeñas, de manera que una interacción directa  $J_{4d-4f}$  junto con la interacción vía catión- $\text{O}_{48f}$ -catión (mediada por los enlaces  $sp^3-\pi$ ) favorece la interacción de intercambio magnética.

La interacción magnética que se establece entre el electrón que ocupan el orbital  $m_l = -3$  en nivel excitado  $^7F_1$  y los dos electrones desapareados del Ru  $t_{2g}^{4+}$  (en la presencia de un campo magnético externo) justifican la correlación observada entre  $\lambda$  y  $C_{Ru}$ .

Del diagrama de orbitales moleculares se concluye que los átomos de  $\text{Ru}^{4+}$  presentan un estado de bajo espín  $t_{2g}^4$  formado por un singlete bajo en energía con  $S = 0$  y un doblete alto en energía con  $S = \pm 1$ . Sin embargo no debemos desconsiderar la interacción de intercambio  $J_{f-d}$  debido a la presencia de un electrón desapareado (en la vecindad del doblete) procedente del europio. Este resultado está en consonancia con el anómalo momento magnético determinado del ajuste de las curvas de susceptibilidad.

## Capítulo 5

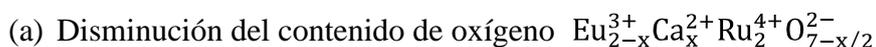
### Transiciones metal-aislante en $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ usando dopajes

Después de haber realizado una caracterización completa del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  nos disponemos a estudiar como se modifican sus propiedades cuando usamos un dopante tanto en el sitio A como el B.

En este capítulo presentamos, un estudio de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de dos sistemas: (i) dopaje con calcio (Ca) en el sitio del europio,  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  siendo  $x = 0.01, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ , (ii) dopaje con renio (Re) en el sitio del rutenio,  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  siendo  $x = 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Las muestras fueron obtenidas por el método de reacción en estado sólido, siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 3. El procesamiento, interpretación y discusión de los resultados fueron llevados a cabo de manera similar al capítulo anterior.

#### 5.1 Propiedades estructurales

Estudiamos el sistema dopado con calcio, sabiendo que cuando realizamos la sustitución del ión  $\text{Eu}^{3+}$  por el ión  $\text{Ca}^{2+}$  pueden ocurrir fundamentalmente dos situaciones como resultado de la compensación de carga:



Las consecuencias estructurales de estas situaciones han sido ejemplificadas esquemáticamente en la Fig. 69. En ambos casos debe ocurrir un aumento del ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru, debido al mayor tamaño del ión  $\text{Ca}^{2+}$  (1.26 Å) en relación al ión  $\text{Eu}^{3+}$  (1.21 Å), cuando se encuentran 8-coordinados. La situación (b) además, debe conducir a una disminución de la distancia de enlace promedio Ru-O<sub>48f</sub> debido a que el  $\text{Ru}^{5+}$  (0.71 Å) presenta un radio iónico ligeramente menor que el  $\text{Ru}^{4+}$  (0.76 Å).

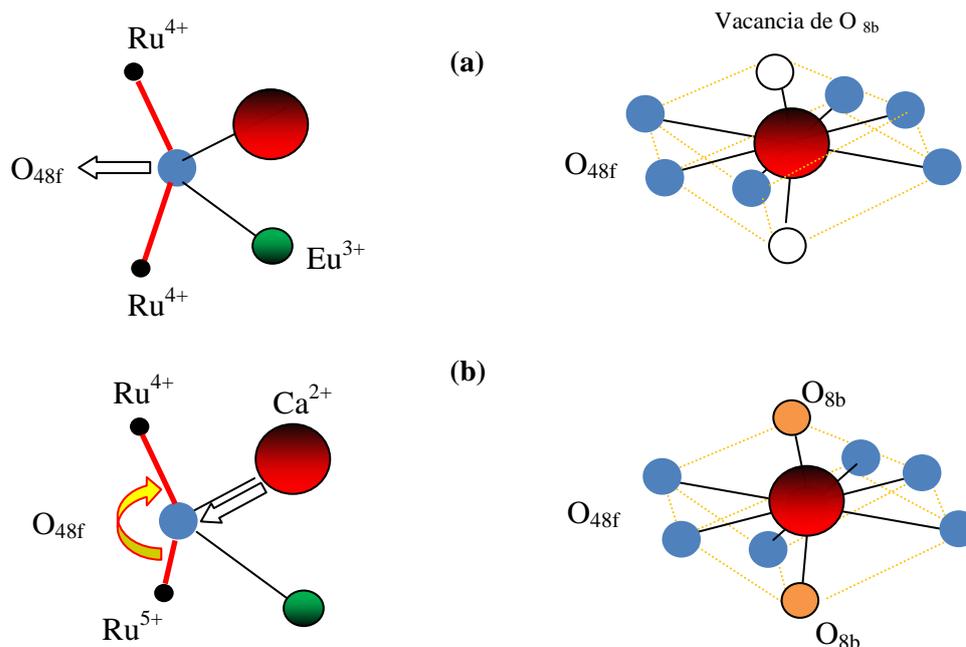


Fig. 69 Esquema de la estructura del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  mostrando el europio enlazado con 8 oxígenos formando un octaedro y el enlace de dos rutenios a través del  $\text{O}_{48f}$ . En ambos casos se muestra el aumento del ángulo de enlace  $\text{Ru}-\text{O}_{48f}-\text{Ru}$  producido por el dopaje de calcio en el sitio del europio y (a) aumento de vacantes de oxígeno para compensar la carga, (b) disminución de la distancia  $\text{Ru}-\text{O}_{48f}$  por la aparición de  $\text{Ru}^{5+}$ .

Para este estudio se obtuvieron muestras de composición  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  siendo  $x = 0.01, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ . El proceso de fabricación fue acompañado de un estudio de difracción de rayos-X. Todas las reflexiones fueron indexadas y se comprobó que pertenecen a la estructura tipo pirocloro con grupo espacial  $Fd3m$ . No se detectaron fases de impureza, ni óxidos precursores y la cristalinidad de todas las muestras es elevada.

Los patrones DRX de toda la serie fueron analizados usando el método de refinamiento Rietveld y los resultados obtenidos de los parámetros estructurales, distancias de enlace, ángulos de enlace y posiciones atómicas fueron listados en la Tabla VIII. Dopajes mayores que  $x=0.6$  no conducen a la fase policristalina libre de óxidos precursores, bajo nuestras condiciones experimentales.

La dependencia del parámetro de red  $a$  con la concentración de calcio exhibe un comportamiento lineal obedeciendo la ley de Vegard [101], como se muestra en la Fig. 70a. El resultado anterior es una confirmación de que el  $\text{Ca}^{2+}$  sustituye adecuadamente el sitio del  $\text{Eu}^{3+}$  incorporándose correctamente en la estructura pirocloro. La Fig. 70c muestra la dependencia del parámetro de red del sistema  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , siendo  $\text{A} = \text{Bi}, \text{Ca}$  y tierras raras, con el radio iónico de los elementos que ocupan el sitio A (cuando se encuentran 8 coordinados). Los datos fueron tomados de las referencias [47, 48, 71, 129, 130], excepto para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Tabla VIII. Detalles estructurales las muestras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ) obtenidos del refinamiento de los DRX usando el método Rietveld.

$\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$	$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.34$	$x = 0.45$	$x = 0.60$	$x = 2^{(a)}$
$a$ (Å)	10.25786(2)	10.2506(4)	10.2492(3)	10.2424 (4)	10.2391(3)	10.197(2)
$x_{48f}$	0.3338(2)	0.332 (2)	0.332(2)	0.331 (3)	0.330 (6)	0.3219(1)
Ru-O <sub>48f</sub>	2.007(2)	2.00(1)	2.00(1)	1.99(1)	1.99(1)	1.95(2)
Eu-O <sub>48f</sub>	2.489(3)	2.499(1)	2.500(1)	2.505(1)	2.51(1)	2.56(3)
Eu-O <sub>8b</sub>	2.2208917(9)	2.2193(4)	2.2189(3)	2.2175 (4)	2.2168 (3)	2.2077(2)
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	98.00(13)	96.60 (1)	96.60 (1)	96.45(1)	96.29(13)	94.80(13)
O <sub>48f</sub> -Ru-O <sub>48f</sub>	82.00(12)	83.40 (1)	83.40 (1)	83.55(1)	83.71(12)	85.20(12)
Ru-O <sub>48f</sub> -Ru	129.27	130.37	130.37	130.83	131.29	135.79

(a) Valores tomados de las referencias [129, 130].

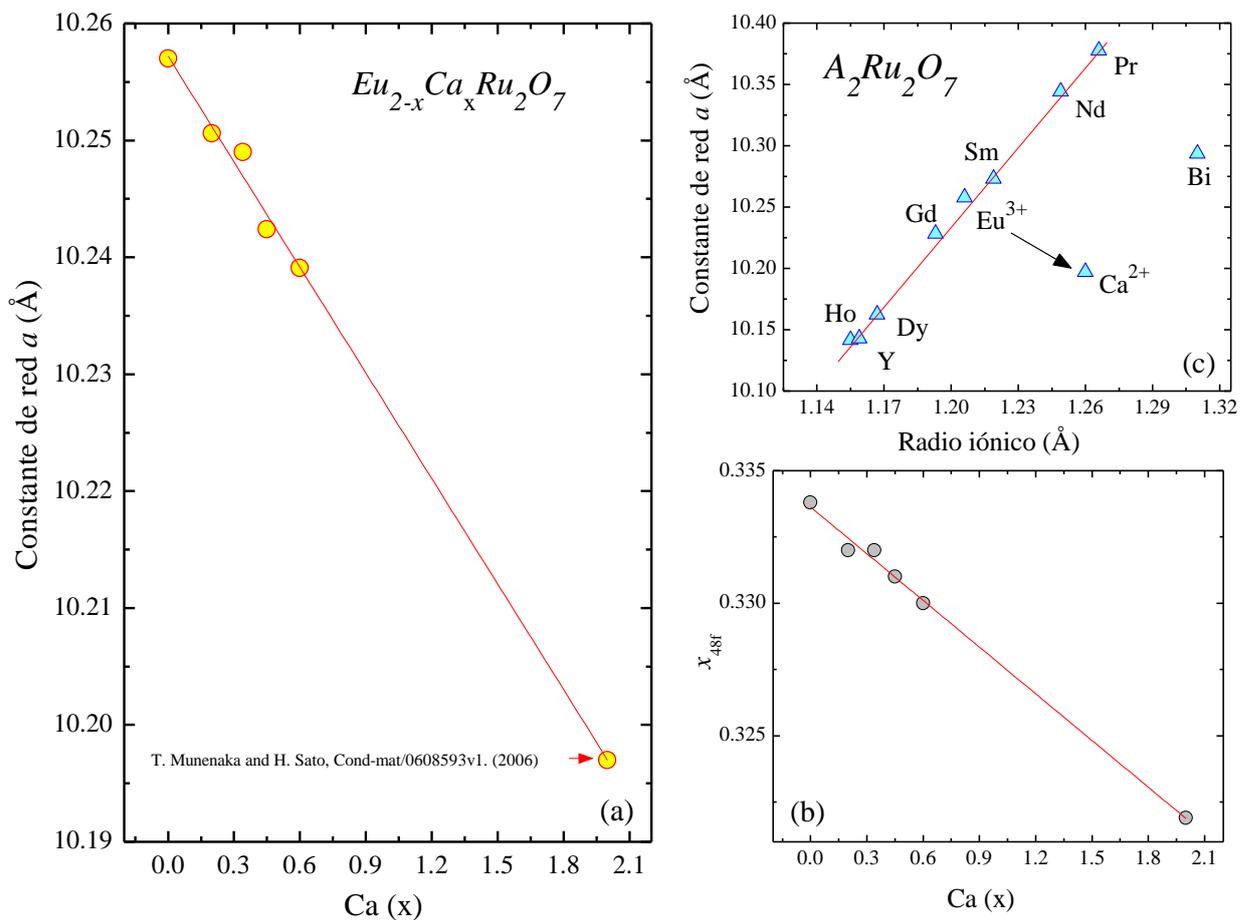


Fig. 70 – Dependencia de la concentración de calcio con (a) el parámetro de red y (b) el parámetro posicional  $x_{48f}$ , para el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ). (c) Dependencia del parámetro de red para  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (A= Bi, Ca y tierras raras) con el radio iónico del elemento que ocupa el sitio A. Valores tomados de las referencias [47, 48, 71, 129, 130].

El radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$ , cuando este se encuentra rodeado de 8 vecinos más cercanos, es mayor que el del  $\text{Eu}^{3+}$ . Sin embargo, cuando sustituimos el sitio del europio por calcio obtenemos una disminución gradual del parámetro de red con el aumento del dopaje. Este comportamiento está asociado al aumento de la valencia del rutenio de  $\text{Ru}^{4+}$  a  $\text{Ru}^{5+}$ . La presencia de  $\text{Ru}^{5+}$  con el dopaje también se ve reflejada en la disminución de las distancias  $\text{Ru-O}_{48f}$ , como se puede constatar en la Fig. 71a. Esta disminución viene acompañada de un aumento de la distancia  $\text{Eu-O}_{48f}$ , mientras que la distancia  $\text{Eu-O}_{8b}$  se mantiene prácticamente constante, como se muestra en la Fig. 71b y Fig. 71c, respectivamente.

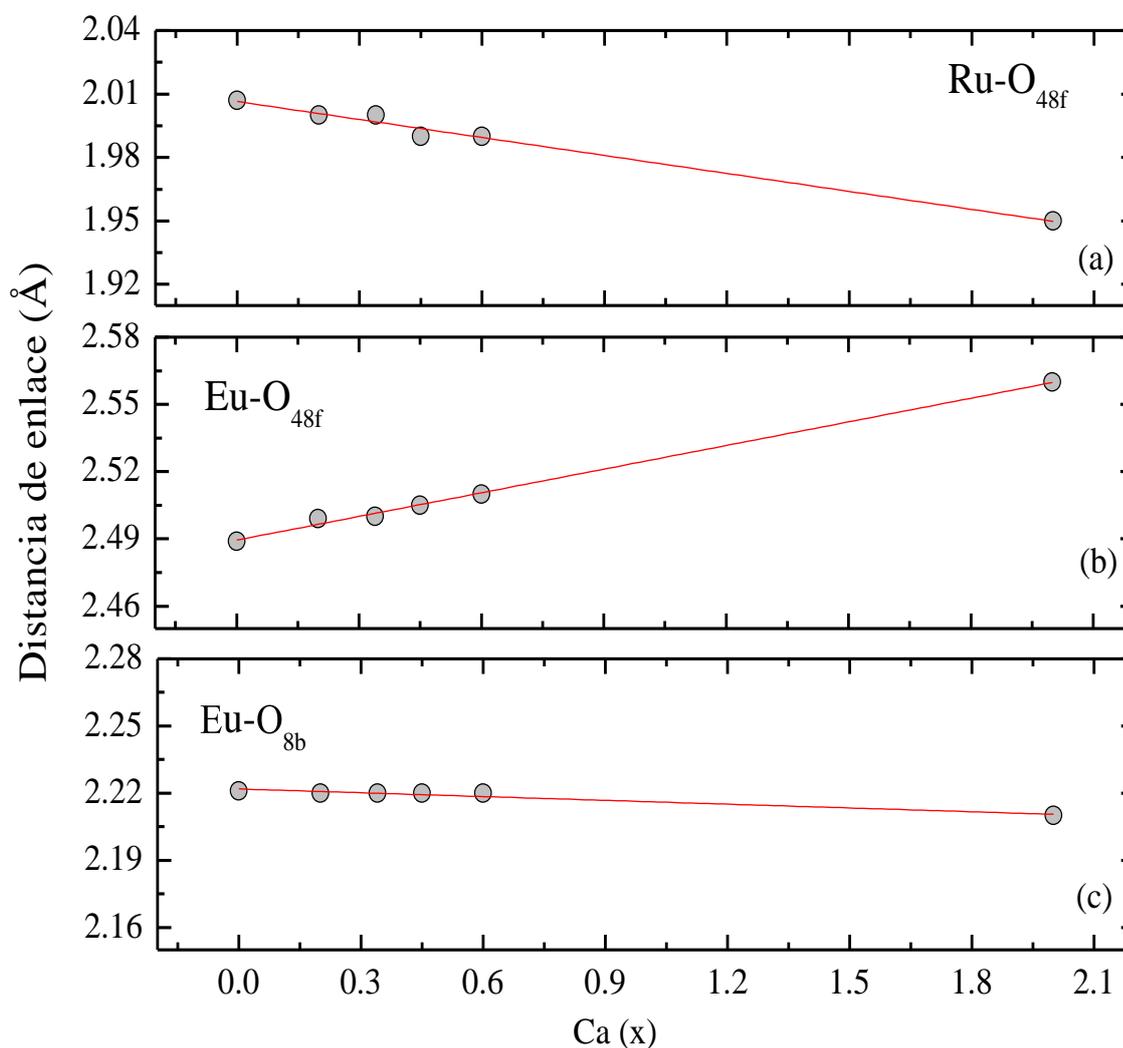


Fig. 71 - Distancias de enlaces  $\text{Eu-O}_{48f}$ ,  $\text{Eu-O}_{8b}$  y  $\text{Ru-O}_{48f}$  para la serie  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45, 0.6$ ). Los valores para  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  fueron calculados de las referencias [129, 130].

De acuerdo con la ecuación (41) de la Sección 4.6, este resultado sólo puede tener lugar si ocurre una disminución del parámetro posicional en función de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . En la Fig. 70b presentamos los valores de  $x_{48f}$  para toda la serie, obtenidos de los ajustes de DRX.

Aunque la variación del parámetro posicional es pequeña, la tendencia observada confirma esta situación.

Por otra parte del análisis de los rayos-X, en ninguno de los casos estudiados se observó un desdoblamiento de la reflexión (662) que indicase una disminución del contenido de oxígeno (dentro del límite de resolución de los DRX). No podemos descartar la posibilidad de que ambos situaciones (a y b), mencionadas al inicio de esta sección, ocurran simultáneamente. Aunque la deficiencia en el contenido de oxígeno, si existiese, debe ser muy pequeña ya que los resultados (disminución del parámetro de red y disminución de la distancia de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}$ ) indican claramente que el dopaje de calcio está induciendo el aumento de la valencia del rutenio, o sea, la aparición de  $\text{Ru}^{5+}$ .

Cuando aumentamos la concentración de calcio, se observa también un aumento del ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  como se muestra en la Fig. 72. El aumento de este ángulo de enlace provoca el solapamiento de la banda  $t_{2g}$  del rutenio y los orbitales  $2p$  de los oxígenos, aumentando así el ancho de la banda y por consecuencia mejorando la conductividad del material.

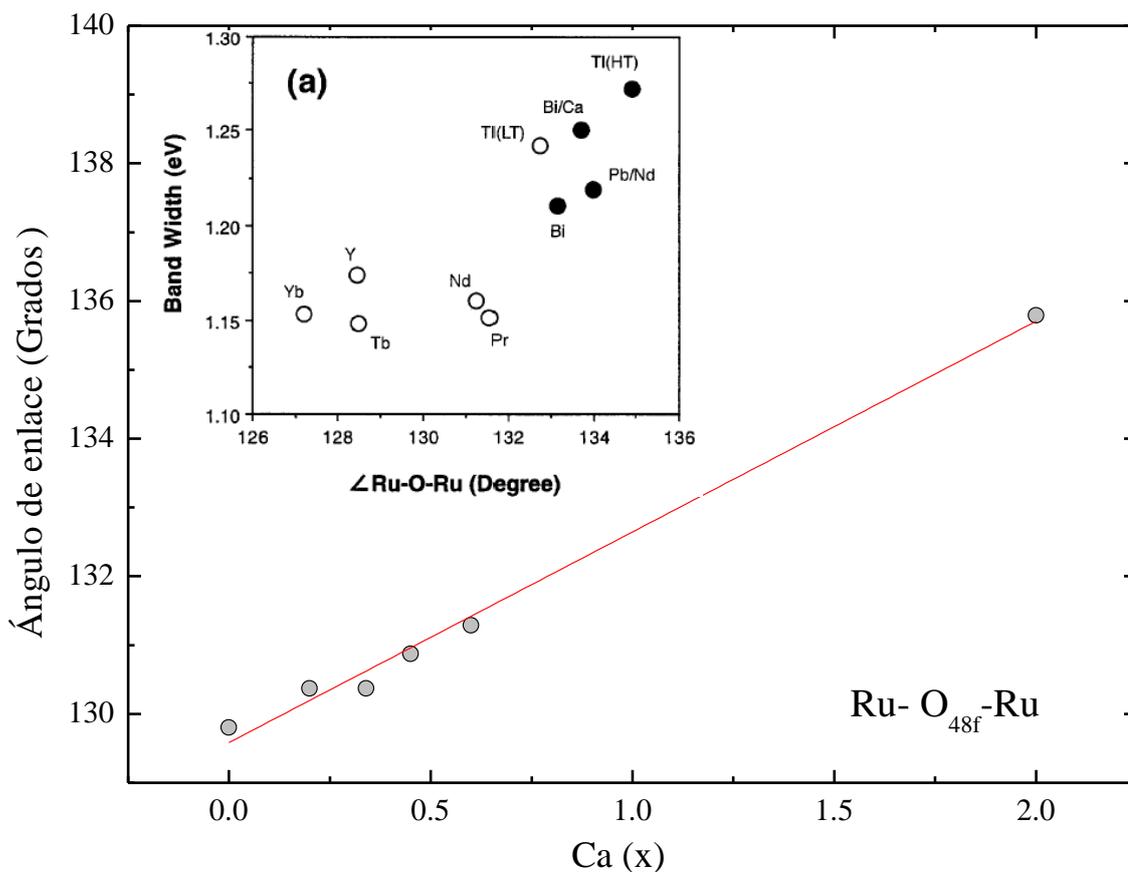


Fig. 72 - Comparación de ángulos de enlaces obtenidos para la serie  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45, 0.6$ ). Los valores para  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  fueron calculados según la referencia [47, 48, 71]. (a) Relación entre el ancho de banda y el ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  para algunos Ru-pirocloros, tomado de la referencia [13].

La Fig. 72a muestra la relación entre el ancho de banda y el ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  para algunos Ru-pirocloros, donde los rutenios presentan valencia  $\text{Ru}^{4+}$  en la mayoría de los compuesto excepto en el compuesto con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Este estudio fue tomado de la referencia [13] donde también se establece una relación entre el ancho de banda y las propiedades eléctricas del material y se concluye que los compuestos que presentan un ángulo de enlace mayor que  $\sim 133^\circ$  poseen un ancho de banda que les confiere el carácter metálico. Por debajo de este valor todos los compuestos estudiados presentan un comportamiento semiconductor o aislante.

Con el dopaje de calcio  $x=0.6$  hemos obtenido un de ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$  igual a  $131.29^\circ$ . Este valor es similar al ángulo presente en los compuestos aislantes  $(\text{Nd,Pr})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Sin embargo, es importante resaltar que el compuesto  $\text{BiCaRu}_2\text{O}_7$  exhibe un ancho de banda mayor que  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (Fig. 72a), a pesar de que el  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.26 \text{ \AA}$ ) presenta un radio iónico menor que el  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.31 \text{ \AA}$ ). Cuando dopamos el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  con calcio, en el sitio del bismuto, el aumento del ancho de banda que se observa es debido a la presencia de iones de  $\text{Ru}^{5+}$ , demostrando que el carácter metálico en estos compuestos depende tanto de los cambios estructurales, como de los cambios electrónicos.

De manera que se puede anticipar un aumento en la conductividad en nuestro sistema dopado con calcio, debido a que la disminución de la distancia  $\text{Ru-O}_{48f}$  indica la presencia de  $\text{Ru}^{5+}$  que, junto al aumento del ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$ , pueden conducir a un aumento de la banda de conducción [43, 131].

Para corroborar esta hipótesis realizamos la caracterización de sus propiedades eléctricas y magnéticas en las siguientes secciones.

Paralelamente, debido a la similitud entre los radios iónicos del  $\text{Ru}^{4+}$  ( $0.76 \text{ \AA}$ ) y el  $\text{Re}^{4+}$  ( $0.77 \text{ \AA}$ ), el renio constituye un excelente candidato para dopar el sitio del rutenio. El  $\text{Re}^{4+}$  tiene una distribución electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3$ , similar al  $\text{Ru}^{5+}$  con  $[\text{Kr}] 4d^3$ . De manera que la sustitución de iones de  $\text{Ru}^{4+}$  por iones de  $\text{Re}^{4+}$ , desde el punto de vista electrónico, tiene un efecto análogo al caso en que dopamos con calcio en el sitio del europio y aparece el  $\text{Ru}^{5+}$ . Con el dopaje de renio se obtienen cambios electrónicos sin modificar la subred de europio, ni las propiedades estructurales. En particular debemos esperar una mayor hibridación de los orbitales  $5d$  del renio con los  $2p$  del oxígeno, que en el caso de la hibridación que se establece entre los orbitales  $4d$  del rutenio y los  $2p$  del oxígeno. Como consecuencia tendríamos un ensanchamiento de la banda asociada a los electrones  $t_{2g}$ .

Para este estudio se obtuvieron muestras de composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  siendo  $x = 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . El proceso de fabricación, de manera similar al dopaje anterior, fue acompañado de un

estudio de difracción de rayos-X. Todas las reflexiones fueron indexadas y se comprobó que pertenecen a la estructura tipo pirocloro con grupo espacial  $Fd3m$ . No se detectaron fases de impureza, ni óxidos precursores y la cristalinidad de todas las muestras es elevada.

Después del ajuste de los DRX usando el método Rietveld se pudo comprobar un ligero aumento del parámetro de red ( $\sim 0.002 \text{ \AA}$  entre la muestra con  $x = 0$  y  $x = 0.4$ ) correlacionado con el dopaje, indicando que el renio se incorpora adecuadamente en la estructura. Como esperábamos no se observan cambios significativos en las distancias de enlace y ángulos de enlace, con respecto al compuesto puro.

Los cambios estructurales y electrónicos derivados de los dopajes evidentemente ejercerán una influencia sobre las propiedades de estos materiales, que será estudiada a continuación a través de la caracterización eléctrica y magnética.

## 5.2 Propiedades magnéticas

Desde el punto de vista magnético cuando dopamos con calcio el sitio del europio, estamos introduciendo múltiples factores que pueden modificar el comportamiento magnético y que se analizarán a continuación. En primer lugar introducimos iones no magnéticos que disminuyen las interacciones magnéticas asociadas a la subred de europio. A su vez aparecen iones  $\text{Ru}^{5+}$ , como efecto de compensación de cargas, que modifican también la subred de rutenio ya que el momento magnético será distinto. Finalmente, los cambios estructurales descritos en la Sección anterior también pueden influir en las interacciones magnéticas.

Con el objetivo de estudiar las propiedades magnéticas del sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  se realizaron medidas de susceptibilidad-dc ( $\chi_{dc}$ ) en el rango de temperaturas entre 5K y 300K, usando un campo magnético aplicado de 200 Oe. Las medidas de  $\chi_{dc}$  en régimen FC y ZFC para la serie con calcio se muestran en las Fig. 73 y Fig. 74, respectivamente.

En todas las muestras dopadas se observaron dos transiciones magnéticas, las cuales ocurren aproximadamente a las mismas temperaturas  $T_1 \sim 118\text{K}$  y  $T_2 \sim 23\text{K}$  que en el compuesto no dopado. Debemos señalar que esta invariancia de las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  no se observó en otros sistemas como  $\text{Tr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{Tr} = \text{Y}, \text{Sm}$ ) en los cuales las temperaturas de transición disminuían con el dopaje. A dichas temperaturas aparecen nuevamente las divergencias entre las medidas realizadas en régimen FC y ZFC.

Con el aumento de la concentración de calcio ocurre un decrecimiento en la magnitud de los cambios que exhiben las curvas de la susceptibilidad magnética, en las transiciones correspondientes. Este comportamiento se manifiesta tanto en régimen FC como en ZFC, para

ambas transiciones ( $T_1$  y  $T_2$ ), lo que conduce a la gradual desaparición de la divergencia entre ambas curvas.

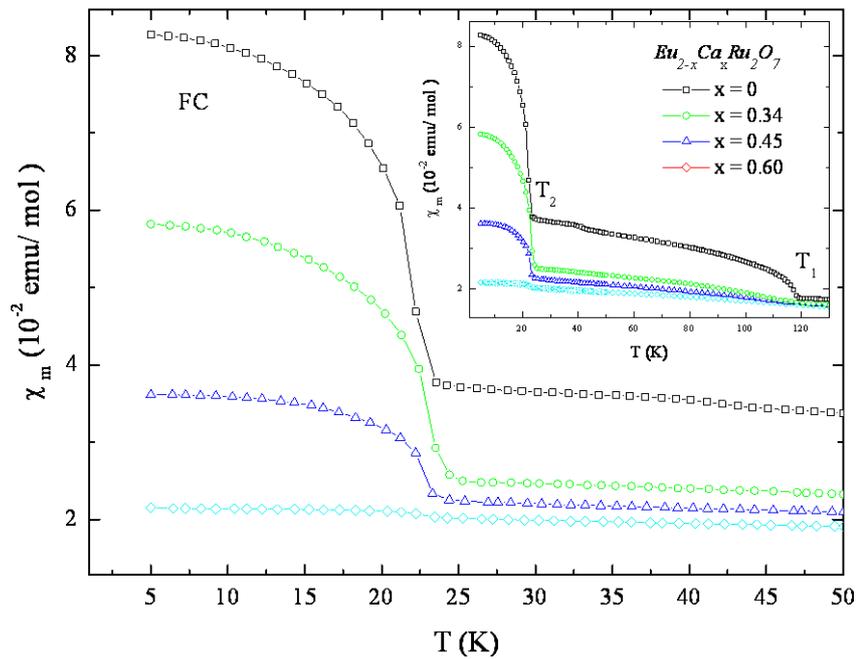


Fig. 73 – Dependencia de la susceptibilidad-dc con la temperatura para las muestras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ) en régimen FC con un campo magnético aplicado de 200 Oe.

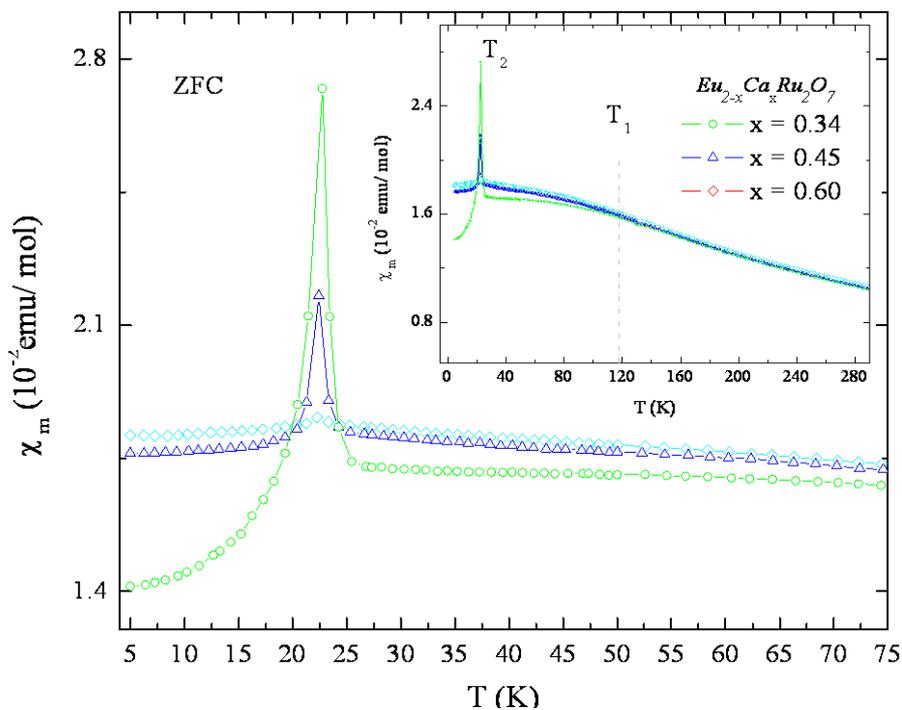


Fig. 74 – Dependencia de la susceptibilidad-dc con la temperatura para las muestras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ) en régimen ZFC con un campo magnético aplicado de 200 Oe.

Para mostrar mejor esta evolución presentamos las medidas de  $\chi_{dc}$  en régimen FC y ZFC para la muestra pura  $x = 0$  y  $x=0.6$  en la Fig. 75a y Fig. 75b, respectivamente.

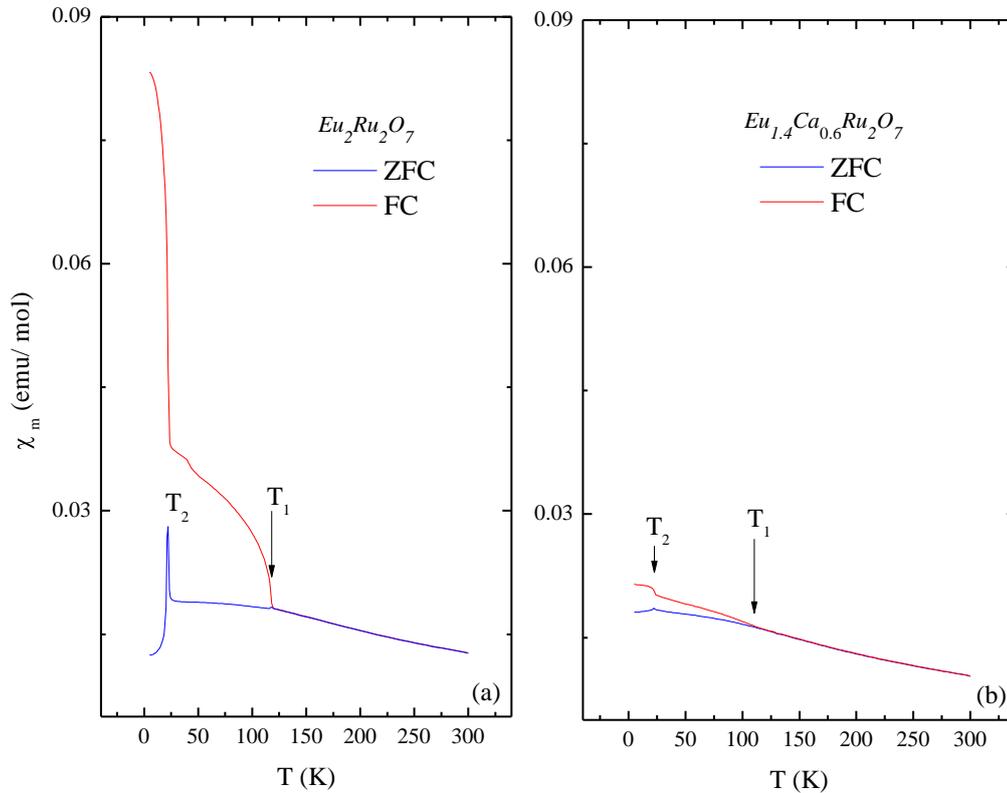


Fig. 75 - Medidas de la susceptibilidad magnética en régimen ZFC y FC para los compuestos (a)  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y (b)  $\text{Eu}_{1.6}\text{Ca}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Todas las mediciones fueron realizadas a 200 Oe.

En conclusión, el dopaje con calcio afecta significativamente la magnitud de las anomalías en la susceptibilidad magnética en ambas transiciones, pero no en las temperaturas en la que ocurren. La disminución de la divergencia por debajo de  $T_2$  probablemente está fuertemente afectada por la disminución de las interacciones magnéticas  $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ , debido a la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  no magnético en lugar del  $\text{Eu}^{3+}$ . Sin embargo, una disminución de la divergencia en las curvas FC y ZFC por debajo de  $T_1$  (con el aumento del contenido de calcio) indica que probablemente existe también una disminución de la interacción magnética de la subred de rutenios, debido a la presencia de los iones de  $\text{Ru}^{5+}$ .

Adicionalmente, la marcada diferencia en la magnitud de las anomalías observadas en las curvas de susceptibilidad (ver Fig. 76) y las temperaturas donde ocurren las transiciones magnéticas del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  sugiere que ambas transiciones magnéticas tienen nexos en común.

Utilizando la ecuación (34) se realizó el ajuste de las curvas de susceptibilidad-dc obtenidas para el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ), en régimen FC con un campo

magnético aplicado de 200 Oe. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros de ajuste se resumen en la Tabla IX.

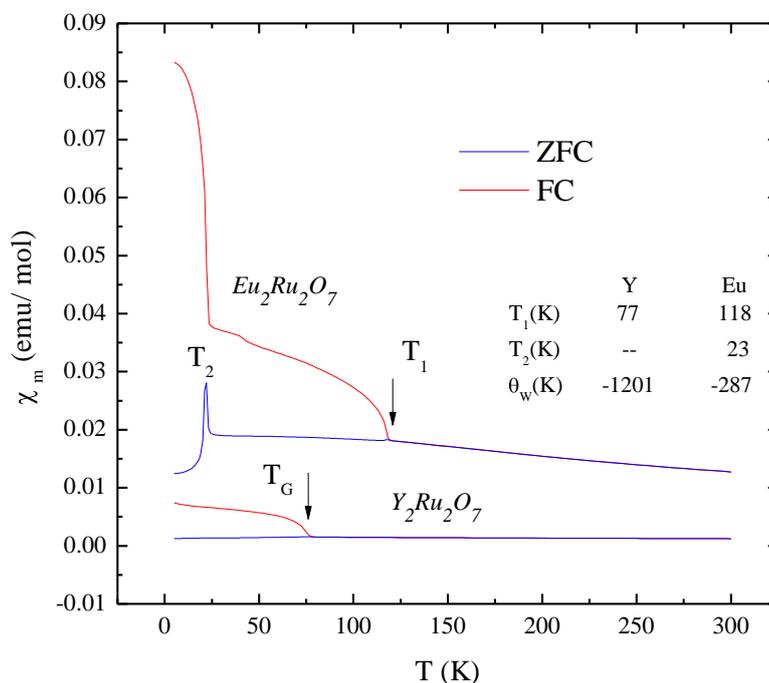


Fig. 76 Medidas de la susceptibilidad magnética en régimen ZFC y FC para los compuestos  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Mediciones realizadas a 200 Oe.

Tabla IX . Resultados de las constantes obtenidas del ajuste de las medidas de susceptibilidad FC, realizadas con un campo magnético aplicado de 200 Oe, para las muestras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ).

$\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$	$x=0$	$x=0.34$	$x=0.45$	$x=0.6$	$x=2^{(a)}$
$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$290 \pm 7$	$318 \pm 6$	$315 \pm 7$	$325 \pm 5$	-
$\theta_w$ (K)	$-287 \pm 7$	$-170 \pm 9$	$-147 \pm 7$	$-133 \pm 6$	-4.3
$C_{\text{Ru}}$ (emuK/mol)	$4.40 \pm 0.03$	$2.84 \pm 0.04$	$2.591 \pm 0.03$	$2.413 \pm 0.004$	$1.65 \cdot 10^{-2}$
$\mu_{\text{Ru}}$ ( $\mu_B$ )	$4.19 \pm 0.03$	$3.37 \pm 0.04$	$3.32 \pm 0.03$	$3.11 \pm 0.004$	0.36

(a) Valores tomados de las referencias [129, 130].

Las dependencias del momento magnético y la constante de Weiss, con la concentración de calcio, se muestran en la Fig. 77. El momento magnético localizado, deducido a partir de la ley de Curie-Weiss, disminuye cuando aumentamos la concentración de calcio, lo cual indica que el carácter itinerante de los electrones  $t_{2g}$  aumenta. Los iones de  $\text{Ru}^{5+}$  que sustituyen a los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S = 1$  poseen probablemente una configuración electrónica de bajo espín ( $S=1/2$ ), debido a la simetría  $D_{3d}$  que experimenta el sitio de rutenio. Ello origina un desdoblamiento del nivel  $t_{2g}$  y dependiendo de la energía  $\Delta$  que separa los niveles  $e_g$  y  $a_{1g}$  puede resultar más favorable tener  $S=1/2$  o  $S=3/2$  (ver Fig. 78). Nuestros resultados muestran que el momento

magnético observado es incluso inferior al que correspondería a un estado de bajo espín  $S=1/2$  para  $\text{Ru}^{5+}$ , mostrado como una línea discontinua en la Fig. 78. Ello conlleva que debe existir un mecanismo adicional de disminución del momento magnético, relacionado con la formación de un estado metálico, como se verá más adelante.

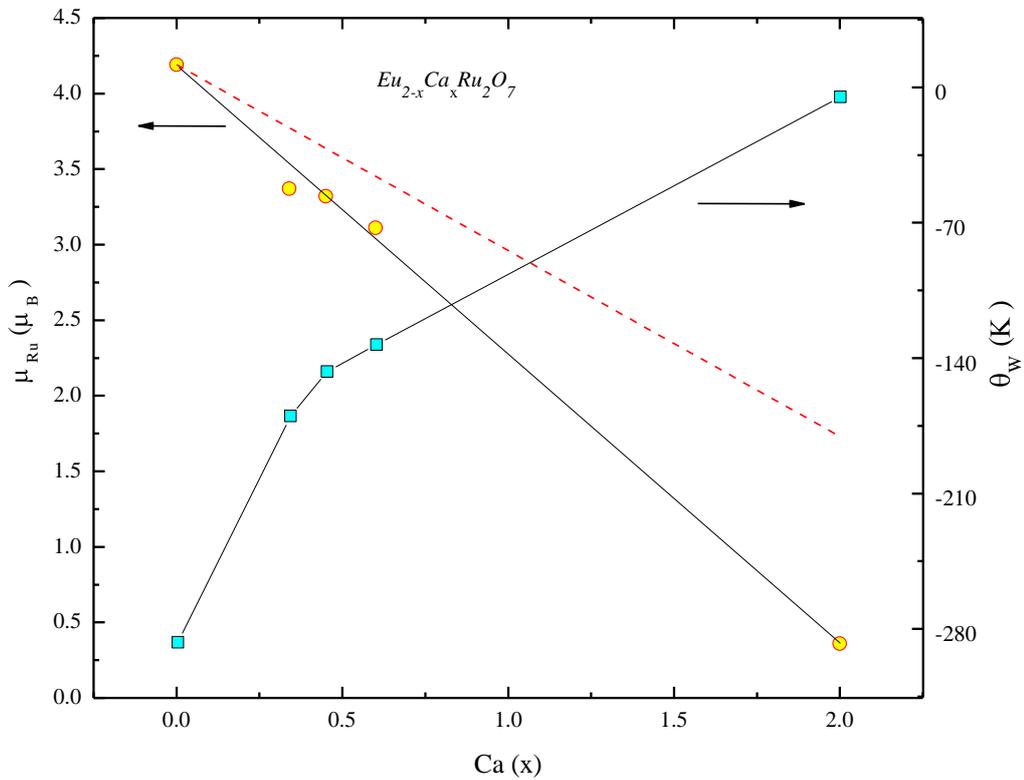


Fig. 77 – Dependencia del momento magnético y la constante de Weiss, con la concentración de calcio, para el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ). La línea discontinua es la tendencia que debería seguir el momento magnético del  $\text{Ru}^{5+}$  con estado de bajo espín  $S=1/2$ .

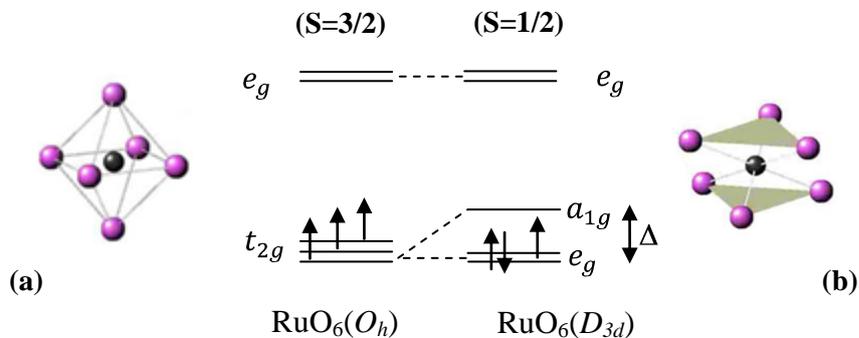


Fig. 78 – Configuración electrónica de  $\text{Ru}^{5+}$  cuando se encuentra rodeado de 6 vecinos más cercanos con una (a) simetría octaédrica - estado de alto espín, (b) simetría  $D_{3d}$  - estado de bajo espín

La constante de Weiss  $|\theta_W|$  disminuye cuando dopamos con calcio indicando una disminución de la interacción de intercambio. Sin embargo, como hemos mencionado anteriormente dicha disminución no se refleja en  $T_1$  y  $T_2$ .

Estas tendencias están en concordancia con las características observadas en el caso extremo  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  donde se observa un momento magnético de  $0.36 \mu_B$ . Dicho momento es mucho menor que el esperado para  $S=1/2$  e implica una pobre correlación electrónica, la cual se ve reflejada en una fuerte disminución de  $|\theta_W| = 4.3K$  [130].

Un estudio del índice de frustración  $|\theta_W|/T_C$  denota una disminución con el aumento del dopaje (Fig. 79). El cálculo del índice de frustración fue realizado para ambas temperaturas de transición. Para el compuesto  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  el valor se ha reducido a 0.2 y a pesar de ello estudios de la susceptibilidad no lineal en este compuesto han mostrado que la transición observada a  $T_G \sim 25K$  corresponde a una verdadera transición vidrio de espín desde el punto de vista termodinámico [129]. Un comportamiento similar fue observado en el compuesto  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  [29] donde el  $\text{Cd}^{2+}$  es no magnético.

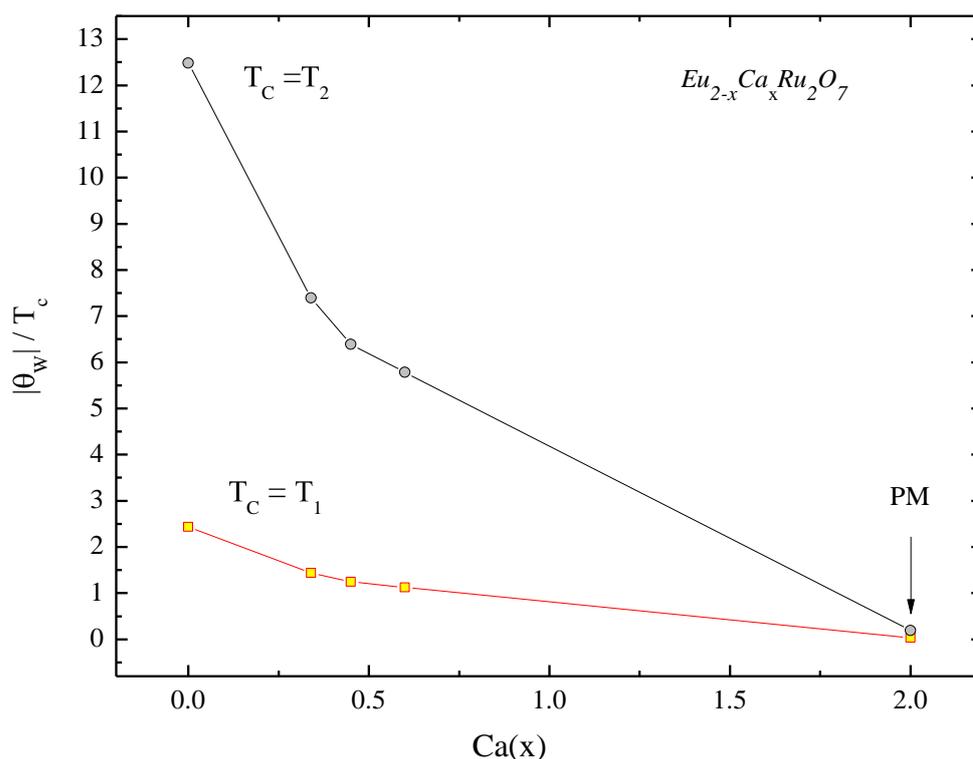


Fig. 79 – Dependencia de índice de frustración con la concentración de Ca para el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45, 0.6$  y  $2$ ).

Del ajuste de las curvas de susceptibilidad también obtenemos que la constante espín-orbita  $\lambda$  experimenta un pequeño aumento con el dopaje. Un aumento de la energía correspondiente al estado excitado  ${}^7F_1$  con el contenido de calcio, indica que dicho nivel tiene menos

probabilidades de estar poblado a temperaturas elevadas. Esto se debe que el entorno del sitio del europio esta cambiando ligeramente. El campo magnético de intercambio que sienten el europio relativo a los rutenios, y el campo cristalino debido a los oxígenos más cercanos, son cada vez menores. Consecuentemente, también debemos esperar una menor polarización de los oxígenos  $\text{O}_{48f}$  en dirección a los europios. Este resultado es coherente con los datos estructurales obtenidos del ajuste de los patrones de difracción de rayos-X.

Paralelamente al dopaje con calcio, realizamos un estudio de las propiedades magnéticas del sistema  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$ . Cuando colocamos renio en el sitio del rutenio, desde el punto de vista magnético, estamos introduciendo en la subred del rutenio un efecto similar que con el dopaje de calcio (la misma cantidad de momentos con  $S=1/2$ ), mientras mantenemos la subred de europio sin cambios. Cabe recordar que en este caso, como se ha mostrado anteriormente, no se modifican los parámetros estructurales lo que implica que se mantienen las distancias de enlace prácticamente iguales que en el compuesto puro, por lo que las interacciones de intercambio no se favorecen de igual manera que en el caso del dopaje con calcio.

Para estudiar el magnetismo de este sistema, también se realizaron medidas de susceptibilidad-dc ( $\chi_{dc}$ ) en el rango de temperaturas entre 5K y 300K, usando un campo magnético aplicado de 200 Oe. Las medidas de  $\chi_{dc}$  en régimen FC y ZFC para las muestras con dopaje  $x=0.3$  y  $0.4$  se muestran en la Fig. 80.

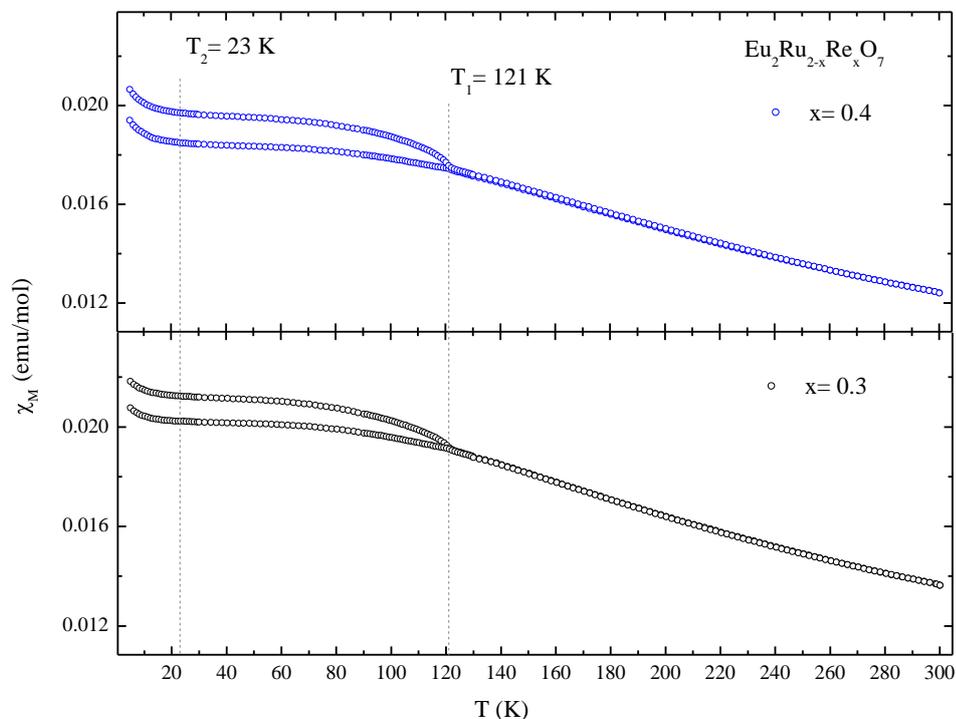


Fig. 80 – Medidas de la susceptibilidad magnética en régimen ZFC y FC para las muestras  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  con  $x = 0.3$  y  $0.4$ . Todas las mediciones fueron realizadas a 200 Oe.

Nuevamente observamos la transición magnética que ocurre a  $T_1 \sim 121\text{K}$ . Por otra parte la transición a  $T_2 \sim 23\text{K}$  ya no se observa y por tanto tenemos un comportamiento diferente a lo observado en las muestras dopadas con calcio, como se muestra en la Fig. 81.

El comportamiento de las medidas de susceptibilidad con el dopaje de renio, para altas temperaturas, es similar al de la muestra pura. Cuando disminuimos la temperatura encontramos las divergencias entre FC y ZFC por debajo de la transición magnética en  $T_1$  y posteriormente se observa una saturación del valor de la susceptibilidad magnética, manteniéndose prácticamente constante con la temperatura. Finalmente a temperaturas más bajas se observa un ligero aumento de la susceptibilidad que podría ser una reminiscencia de la transición débil ferromagnética o deberse a que permanecen momentos magnéticos “libres” con un comportamiento tipo Curie-Weiss.

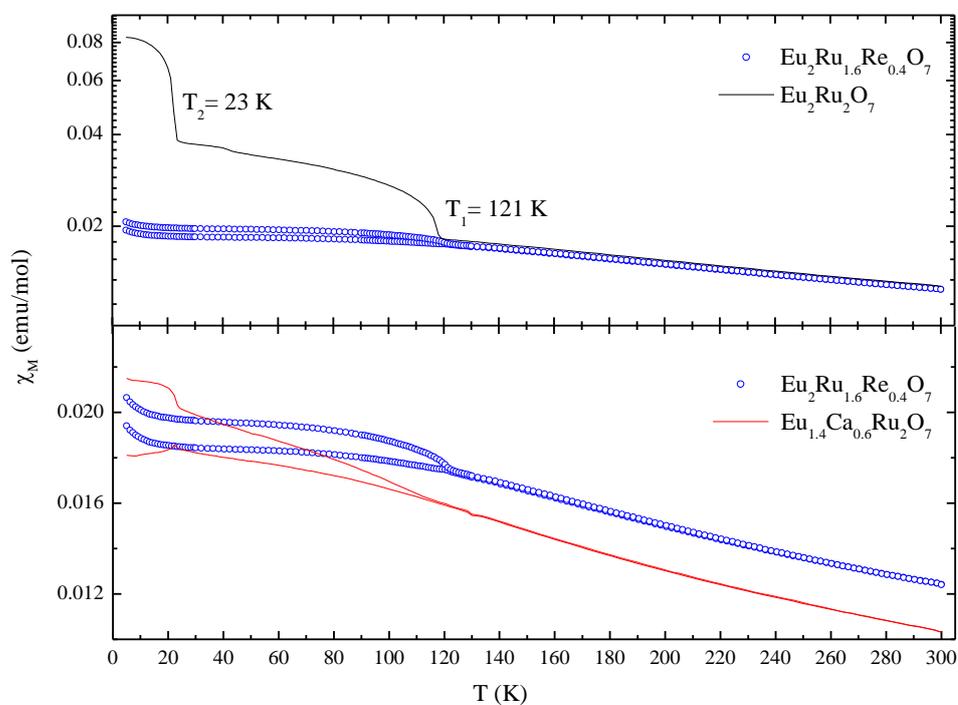


Fig. 81 – Comparación de las medidas de la susceptibilidad magnética en régimen ZFC y FC para las muestras  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{1.6}\text{Re}_{0.4}\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Todas las mediciones fueron realizadas a 200 Oe.

A pesar que el dopaje con renio sólo provoca cambios electrónicos en la subred de rutenio, se ha observado un decrecimiento en la magnitud de los cambios que exhiben las curvas de la susceptibilidad magnética en ambas transiciones magnéticas ( $T_1$  y  $T_2$ ). De manera que podemos pensar que ciertamente existe una correlación entre dichas transiciones, aunque con el dopaje de renio hemos afectado de forma distinta las interacciones de intercambio entre las subredes A y B responsables de dichas transiciones.

Por otro lado hemos investigado los momentos magnéticos y las interacciones magnéticas a partir de la susceptibilidad magnética a altas temperaturas. El ajuste de la ecuación (34) a altas temperaturas de la curva de susceptibilidad-dc obtenida para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{1.6}\text{Re}_{0.4}\text{O}_7$ , en régimen FC con un campo magnético aplicado de 200 Oe, se muestra en la Fig. 82.

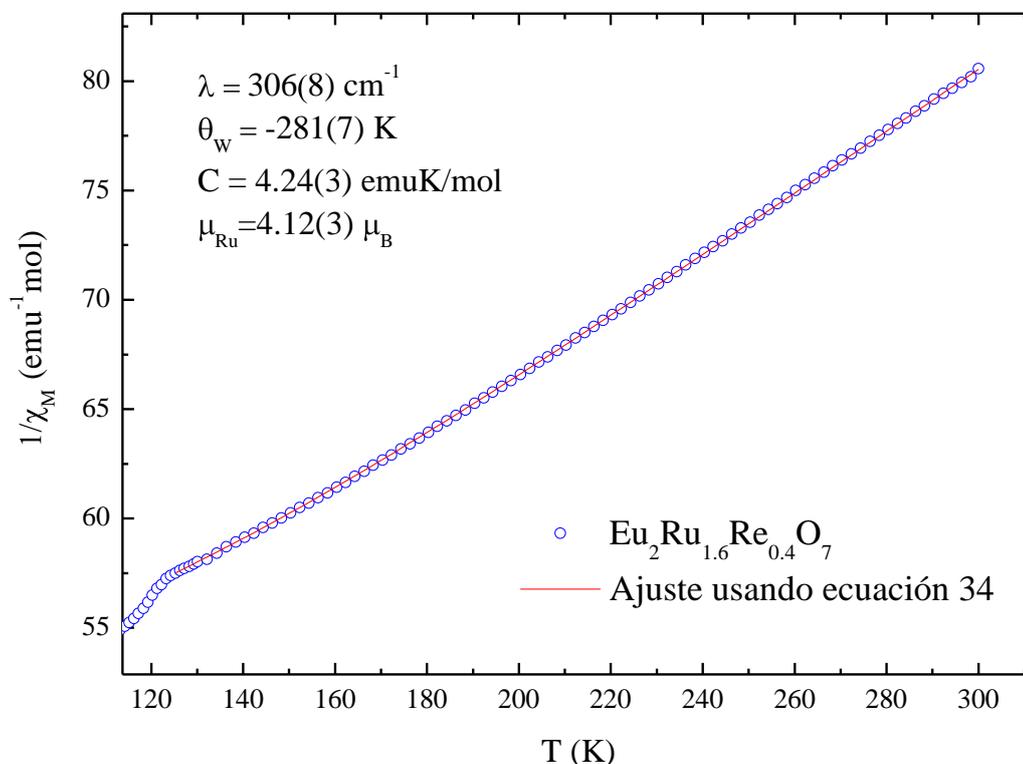


Fig. 82 – Ajuste de la medida de susceptibilidad-dc para la muestra  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{1.6}\text{Re}_{0.4}\text{O}_7$  en régimen FC con un campo magnético aplicado de 200 Oe.

El valor obtenido de la constante espín-órbita es ligeramente mayor que el de la muestra pura y comparable con el valor obtenido para un dopaje de calcio  $x=0.4$ . Este resultado indica que a pesar de que los oxígenos se encuentran a una distancia similar que en la muestra pura y le confieren un gradiente de campo eléctrico similar, el hecho de cambiar ligeramente los momentos magnéticos (de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S=1$  a los de  $\text{Ru}^{5+}$  con  $S=1/2$ ) que rodean al europio pudiera estar afectando el campo magnético que siente. Aunque este efecto es realmente pequeño.

Por otra parte, es sorprendente que los valores obtenidos de la constante de Weiss y la constante de Curie prácticamente no difieren de los que exhibe la muestra pura, lo cual es contradictorio con la propuesta de que la estructura electrónica del  $\text{Re}^{4+}$  es la misma que la de  $\text{Ru}^{5+}$ . Nuestros resultados indican que esta sustitución conlleva un comportamiento aun más complejo, si cabe, que la sustitución con calcio. Probablemente la estructura multibanda de los estados  $t_{2g}$  se ve modificada de una pura cuando introducimos iones  $\text{Re}^{4+}$  o iones  $\text{Ru}^{5+}$  y por lo

tanto los momentos magnéticos generados también. En el compuesto  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  también se observó un comportamiento complejo para los iones  $\text{Re}^{5+}$  en la fase paramagnética [29].

### 5.3 Propiedades eléctricas

Como habíamos mencionado en la sección de caracterización estructural, en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  el ancho de la banda- $d$  del metal de transición está afectado por el solapamiento de los orbitales  $d$  a través de los enlaces con los orbitales  $2p$  de los oxígenos. En los pirocloros esta banda es más estrecha que en las perovskitas porque el ángulo de enlace  $\sim 135^\circ$  es mucho menor que en las perovskitas  $155^\circ$ - $180^\circ$  [132].

Para estudiar las propiedades eléctricas del sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.01, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ) realizamos un estudio de la resistividad en función de la temperatura en el rango entre 5 K y 300 K, que se muestra en la Fig. 83. Con el aumento del contenido de calcio se observa un gran cambio en el comportamiento de las curvas de resistividad en función de la temperatura.

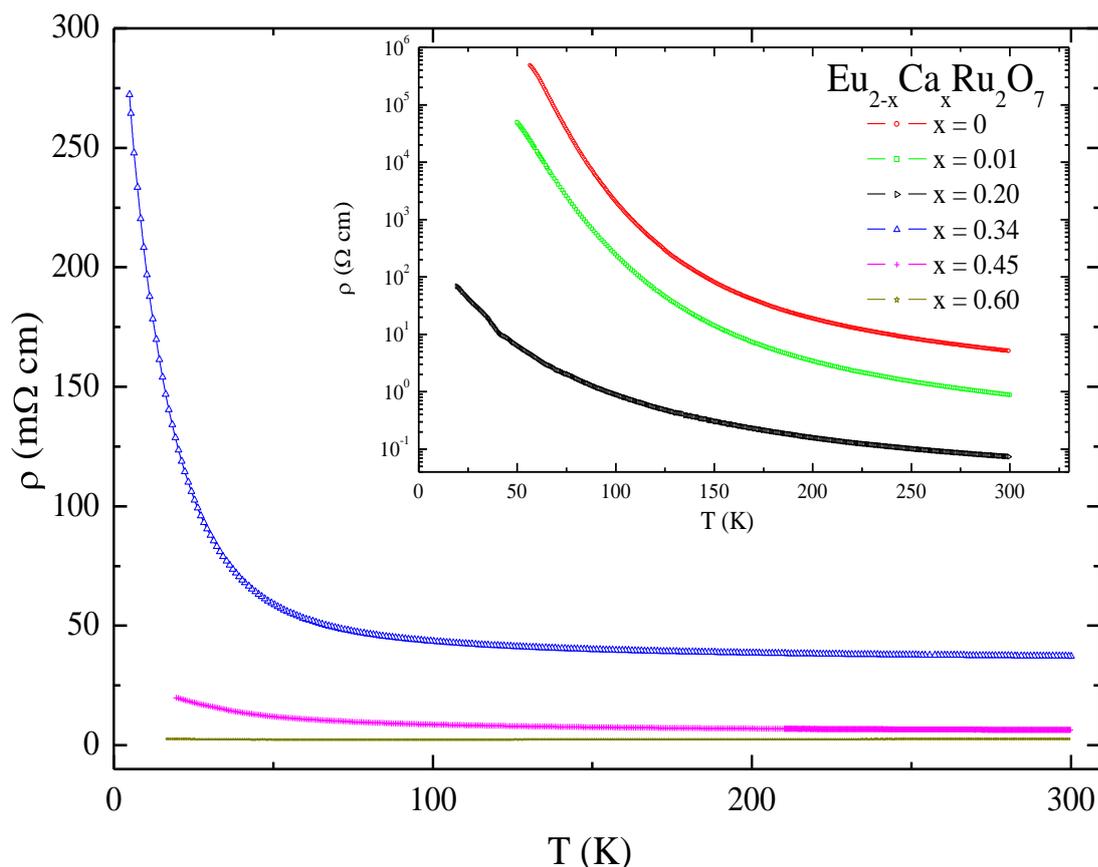


Fig. 83 - Dependencia de la resistividad con la temperatura al modificar la concentración de Ca en el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$ ). En el detalle se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura en escala semi logarítmica.

El compuesto puro exhibe una transición semiconductor- aislante alcanzando  $\rho = 0.44 \text{ M}\Omega\text{cm}$  a  $57.7 \text{ K}$ . Sin embargo para  $x = 0.6$  la resistividad es casi independiente de la temperatura con un valor de  $\rho = 2.6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  y  $\rho = 2.7 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  a  $5 \text{ K}$  y  $300 \text{ K}$ , respectivamente, valores muy similares a los observados en otros pirocloros dopados con calcio [44]. Este comportamiento es muy singular para un metal, aunque ya se ha observado también en otros compuestos como  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  [29]. En la Fig. 84 mostramos la dependencia de la resistividad a  $300 \text{ K}$  con el dopaje y vemos como el valor de la resistividad obtenido para un dopaje de  $x=0.6$  es muy similar al que se obtiene para  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [130], lo cual contrasta con el comportamiento observado al analizar la formación de los momentos magnéticos.

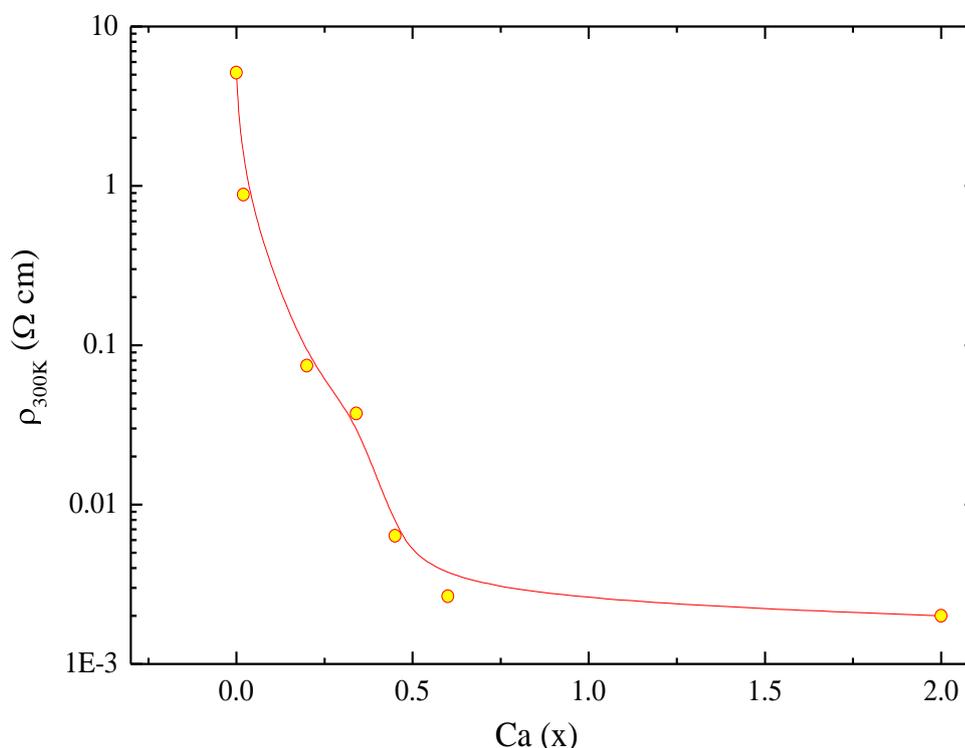


Fig. 84 - Dependencia de la resistividad a  $300 \text{ K}$  con la concentración de  $\text{Ca}$  en el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ , en escala semi logarítmica.

A pesar de que las muestras dopadas con calcio no alcanzan el ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$  que corresponde a un ancho de banda de pirocloros con comportamiento metálico ( $\sim 133^\circ$ ). Las curvas de resistividad nos muestran que hemos alcanzado la metalicidad, demostrando que los efectos electrónicos del sistema también son importantes. Todo ello sugiere que ha ocurrido un aumento progresivo de la cantidad de huecos en la banda  $t_{2g}$  del rutenio (ver Fig. 85), aunque este hecho ha sido acompañado de un aumento del solapamiento de los orbitales  $d$  y los orbitales  $p$  de los oxígenos, lo que conduce al aumento de la conductividad del material.

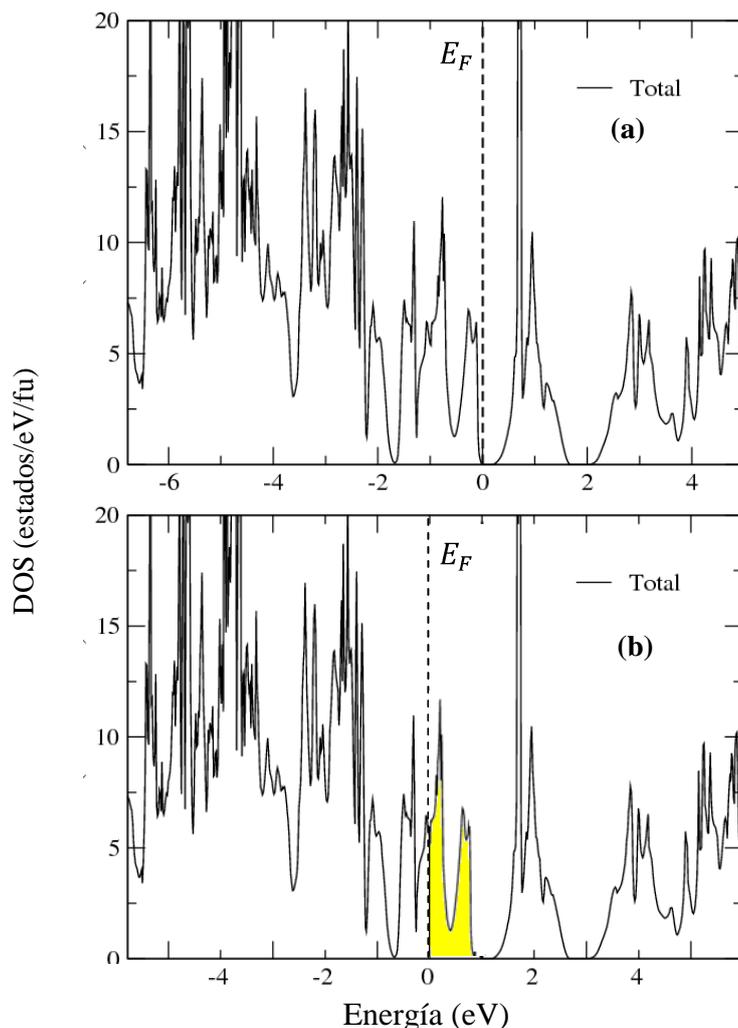


Fig. 85 – (a) Densidad de estados total, calculada para  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  utilizando LSDA+U. (b) Esquema cualitativo del corrimiento de la energía de Fermi con el aumento de huecos en la banda  $t_{2g}$ .

Este resultado junto a la pérdida del momento magnético y la disminución de la constante de Weiss, como se obtuvo de la caracterización magnética, nos muestra que con el dopaje de calcio nuestro sistema evoluciona hacia un metal de banda ancha. Sin embargo, la banda es lo suficientemente ancha para inducir la transición metal-aislante, pero no como para hacer desaparecer los momentos magnéticos. Este comportamiento tiene una cierta similitud a lo que ocurre al comparar  $\text{CaRuO}_3$  y  $\text{SrRuO}_3$ , mientras que los dos compuestos son metálicos, el primero no presenta orden magnético de largo alcance y el segundo es ferromagnético [133].

Las medidas de resistividad con respecto al campo aplicado a diferentes temperaturas permitieron estudiar como cambia la magneto-resistencia de este compuesto. En la Fig. 86 se muestra la comparación para los dopajes  $x = 0, 0.2, 0.34, 0.45$  y  $0.6$  medidas a 90 kOe en condición de FC.

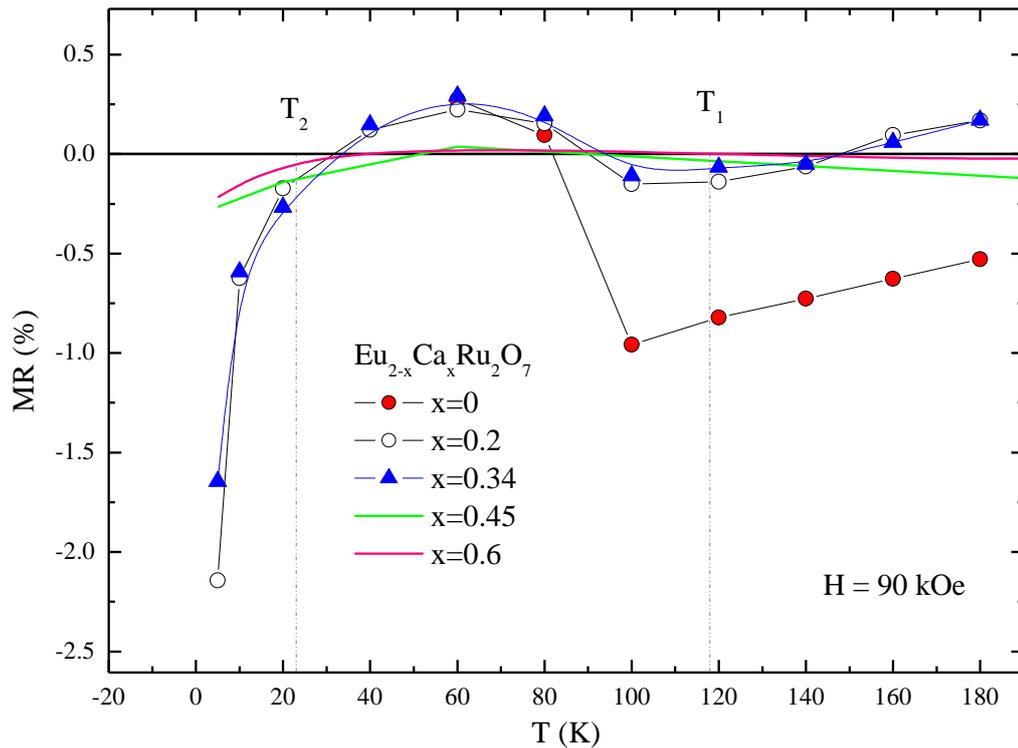


Fig. 86 – Dependencia de la magnetoresistencia con la temperatura, medida a 90 kOe, en condiciones de FC, para el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $0 < x < 0.6$ ).

Las curvas de MR para  $x = 0.2$  y  $0.34$  en el intervalo de temperaturas  $T_2 < T < 180\text{K}$  exhiben, aunque en menor grado, el mismo comportamiento que el compuesto no dopado. La MR positiva en el intervalo  $T_2 < T < T_1$  puede ser explicada usando los mismos argumentos que en el caso no dopado, ver Sección 4.5. Sin embargo, debido a la apreciable disminución del valor de la resistividad con el dopaje de calcio fue posible realizar medidas de magnetoresistencia por debajo de  $T_2$ .

La aparición de MR negativa cuando  $T \rightarrow 5\text{ K}$  pudiera estar correlacionada con la amplificación de la contribución ferromagnética observada en las curvas de susceptibilidad por debajo de  $T_2$ . Para los dopajes  $x = 0.45$  y  $x = 0.6$  la dependencia con el campo magnético de la resistividad desaparece casi completamente. Todo parece indicar que el sistema evoluciona hacia un estado metálico con débiles momentos magnéticos localizados y por lo tanto débiles correlaciones magnéticas hacen desaparecer por completo la difusión magnética.

El comportamiento observado es similar, no obstante al que se observó en  $\text{CaRuO}_3$  donde las fluctuaciones de espín inducen magnetoresistencia negativa. Los trabajos realizados sobre  $\text{CaRuO}_3$  han mostrado de igual manera que pueden inducirse magnetoresistencias positivas de origen aún desconocido, pero en todo caso relacionadas con un comportamiento de no líquido de Fermi.

Para saber cuanto afectan las propiedades eléctricas el hecho de sólo realizar cambios electrónicos en el sistema, sin modificaciones de la estructura, realizamos la caracterización eléctrica del sistema  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$ . Medidas de resistividad en función de la temperatura fueron llevadas a cabo en el rango entre 5 K y 300 K, como se muestra en la Fig. 87.

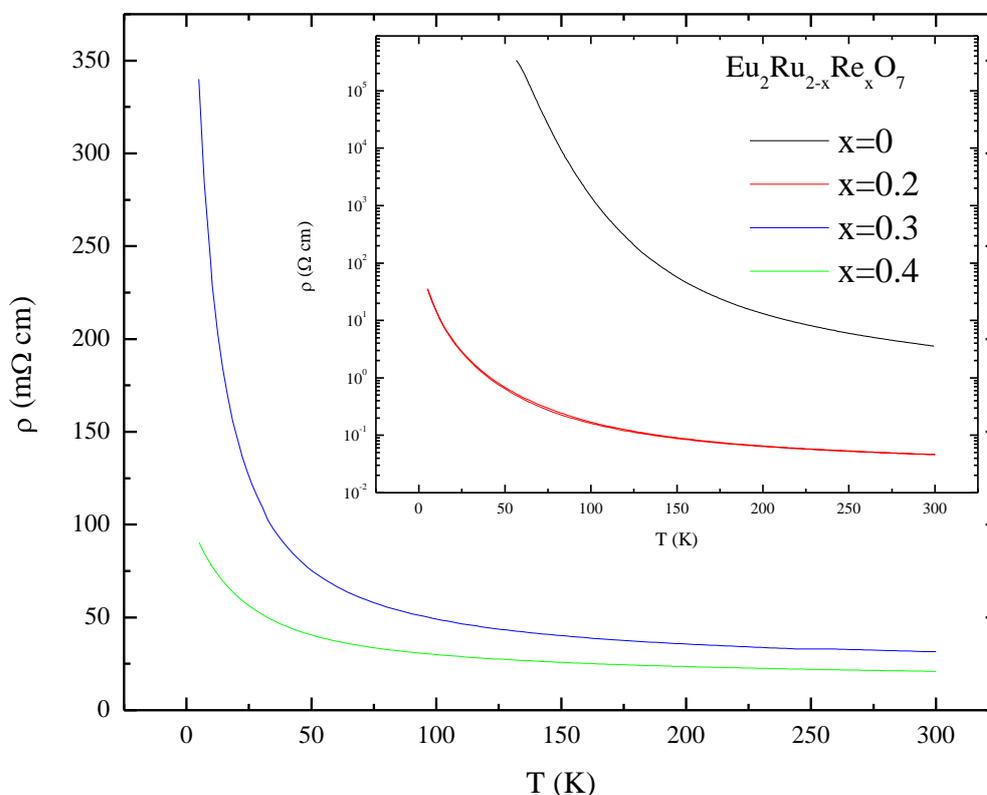


Fig. 87 - Dependencia de la resistividad con la concentración de Re para el sistema  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  (con  $x = 0, 0.2, 0.3$ , y  $0.4$ ). En el detalle se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura en escala semi logarítmica para  $x=0$  y  $0.2$ .

En acuerdo con el comportamiento metálico observado en el compuesto  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  [29, 134], la sustitución de rutenio por renio conduce hacia una rápida disminución de la resistividad con el dopaje. Para  $x = 0.4$  la resistividad a 300 K es de  $\rho = 20.9$  m $\Omega$ cm, luego permanece poco dependiente de la temperatura, aunque en la región de bajas temperaturas ( $T < 60$  K) aún se observa un ligero aumento indicativo de un comportamiento semiconductor.

La dependencia de  $\rho(300\text{K})$  con el dopaje es parecida a la sustitución con calcio, como se observa en la Fig. 88, Esta similitud parecería indicar que  $\rho(T)$  está esencialmente controlada por el número de huecos introducidos (iones  $\text{Ru}^{5+}$  o  $\text{Re}^{4+}$ ) y los efectos del ancho de banda son poco sensibles en este caso. Por otro lado, la banda se ensancha en el caso de la sustitución con calcio debido a los cambios estructurales, mientras que para la sustitución con renio se debe a una mayor covalencia. El resultado final es que las propiedades de transporte son parecidas mientras que las magnéticas difieren considerablemente.

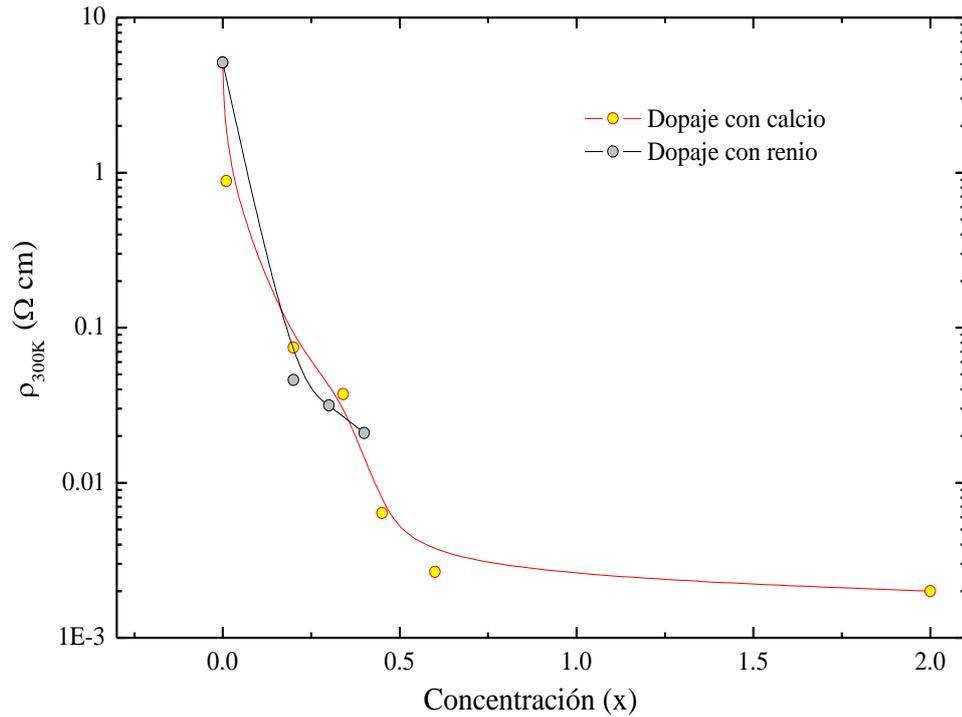


Fig. 88 - Dependencia de la resistividad a 300 K con la concentración de calcio y renio en el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$ , respectivamente, en escala semi logarítmica.

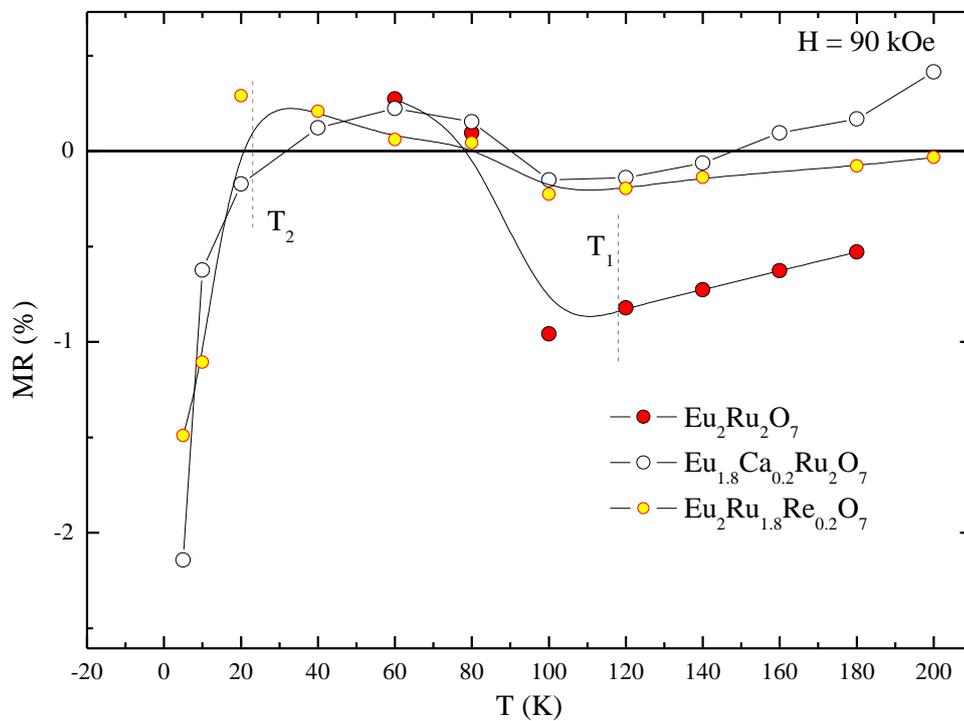


Fig. 89 - Dependencia de la magnetoresistencia con la temperatura, medida a 90 kOe, en condiciones de FC, para las muestras  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{1.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Hemos seleccionado la muestra con un dopaje de renio de  $x = 0.2$  para realizar el estudio de magnetoresistencia y así poder establecer una comparación con los resultados previos obtenidos para el sistema dopado con calcio, que se muestra en la Fig. 89.

Como se puede observar, existe una gran analogía (en todo el rango de temperaturas) entre las dos curvas de MR de ambos dopajes. En ambos casos se usó un campo de 90 kOe para realizar las medidas en  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  con  $x=0.2$ . La similitud en los comportamientos observados por debajo de  $T_1$  y  $T_2$  (dopando por separado el sitio A con Ca y el sitio B con Re) indican que la transición a 23 K no está desacoplada de la transición a 118 K. Consecuentemente, se pudiera pensar que la interacción de intercambio Eu-Ru persiste por encima de  $T_2$  hasta  $T_1$ . El hecho de que la MR en la muestra dopada con renio a 5K sea ligeramente menor que la muestra dopada con calcio pudiera indicarnos que las menores distancias y mayores ángulos de enlace que exhibe la muestra dopada con calcio, favorece en mayor grado las interacciones magnéticas ayudando la magnetoresistencia. De manera que pudiéramos pensar que un sistema dopado adecuadamente en ambos sitios A y B, pudiera ayudar al aumento de la MR negativa.

Para ambos sistemas  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  hemos observado una transición desde un estado semiconductor-aislante a un estado semimetálico cuando aumentamos el dopaje. Desde el punto de vista de la estructura electrónica existen dos formas de inducir la transición metal-aislante en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ :

- i. Controlando el llenado de la banda  $t_{2g}$  del metal de transición.
- ii. Controlando el ancho de la banda  $t_{2g}$  con el aumento del solapamiento de los orbitales  $d$  del metal con los orbitales  $2p$  del oxígeno. Lo cual puede obtenerse controlando el ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru o la covalencia del metal.

Una representación esquemática del aumento del ancho de banda  $t_{2g}$  como consecuencia del solapamiento de los orbitales  $d$  del metal con los orbitales  $2p$  del oxígeno es mostrada en la Fig. 90b. Como se puede observar el ancho de banda del sistema aumenta desde un aislante (caso  $U/D=4$ ) hacia un metal (caso  $U/D=1$ , donde se ha aumentando el ángulo de enlace O-M-O) con el aumento del dopaje. Siendo  $U$  la energía de Coulomb y  $D$  es la anchura de banda.

El caso en que se induce la metalicidad introduciendo huecos con el dopaje es mostrado en la Fig. 90a, donde se observa que también ocurre un cambio general en la energía de las bandas. Estos gráficos fueron tomados de la referencia [135].

En el caso del sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando dopamos con calcio estamos aumentando el ancho de banda debido a dos situaciones descritas anteriormente: aumentamos el ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru y a su vez introducimos huecos con la aparición de  $\text{Ru}^{5+}$  en el lugar del  $\text{Ru}^{4+}$ .

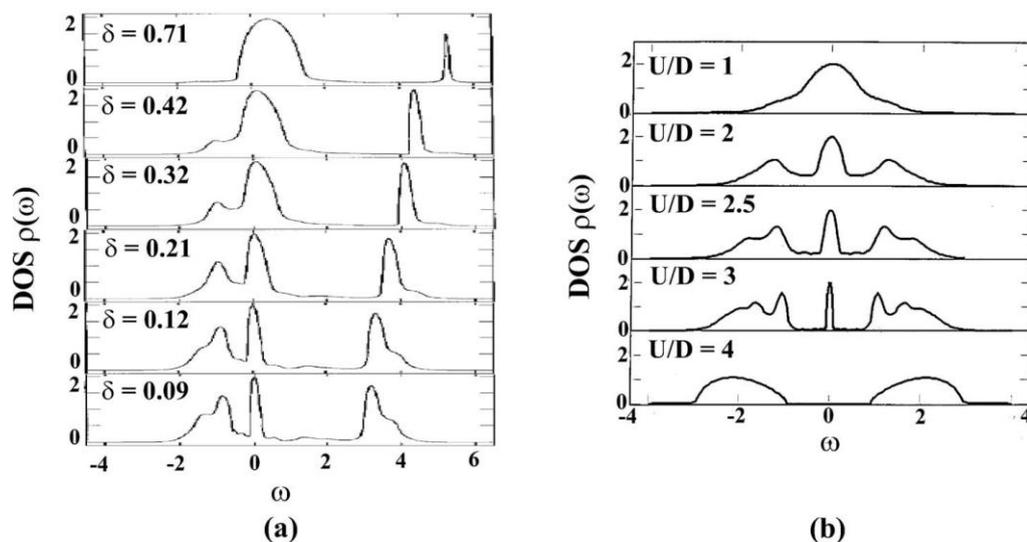


Fig. 90 - Representación esquemática del control de ancho de la banda  $t_{2g}$  en un pirocloro cuando (a) dopamos con huecos ( $\delta$ ) el sistema o (b) aumentamos el solapamiento de los orbitales  $d$  del metal de transición y  $2p$  del oxígeno. Siendo  $U$  la energía de Coulomb y  $D$  es la anchura de banda. Estos gráficos fueron tomados de la referencia [135].

Por otra parte en el sistema dopado con renio no se observaron cambios significativos en el ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$ , pero es plausible que aumente la covalencia al sustituir electrones  $4d$  por  $5d$ . Es probable, por tanto que en ambos casos exista un cierto aumento del ancho de banda, además del aumento de la concentración de huecos. En definitiva, en ambos tipos de dopaje estamos obteniendo un comportamiento común que se origina de situaciones diferentes, aunque cuantitativamente pueden diferir y por ello la formación de momentos magnéticos localizados puede ser distinta.

#### 5.4 Estudios de Mössbauer

Se realizó un estudio de espectroscopía Mössbauer de algunas de las muestras dopadas con calcio. Los espectros de Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  se llevaron a cabo en el rango de temperaturas  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}$  para las muestras con  $x = 0, 0.34$  y  $0.6$ . Los espectros medidos a  $4.2 \text{ K}$  se muestran en la Fig. 91.

Una simple inspección de los espectros nos muestra que no son muy diferentes. Del ajuste y análisis de las curvas se pudo comprobar que los compuestos dopados contienen solamente  $\text{Eu}^{3+}$ , identificado por su desplazamiento isomérico  $0.90(0.5) \text{ mm/s}$  igual para todas las muestras. Los espectros para  $x=0$  y  $x=0.34$  se ajustaron usando la superposición de una interacción hiperfina cuadrupolar eléctrica (dominante) y de una interacción hiperfina magnética. El espectro para  $x=0.6$  solo se pudo ajustar usando una la interacción cuadrupolar.

El parámetro de interacción cuadrupolar es casi idéntico en los tres dopajes estudiados:  $eQV_{ZZ}/40 = -0.38(2)$  mm/s. El hecho de que el acoplamiento cuadrupolar no cambie mucho con el contenido de calcio podría significar que la distancia Eu-O no cambia demasiado, ni tampoco el campo cristalino debido a los estados excitados. Este resultado está en concordancia con lo observado, por difracción de rayos-X para la distancia Eu-O<sub>48f</sub> y los valores de  $\lambda$  obtenidos de las curvas de susceptibilidad, las cuales varían muy poco.

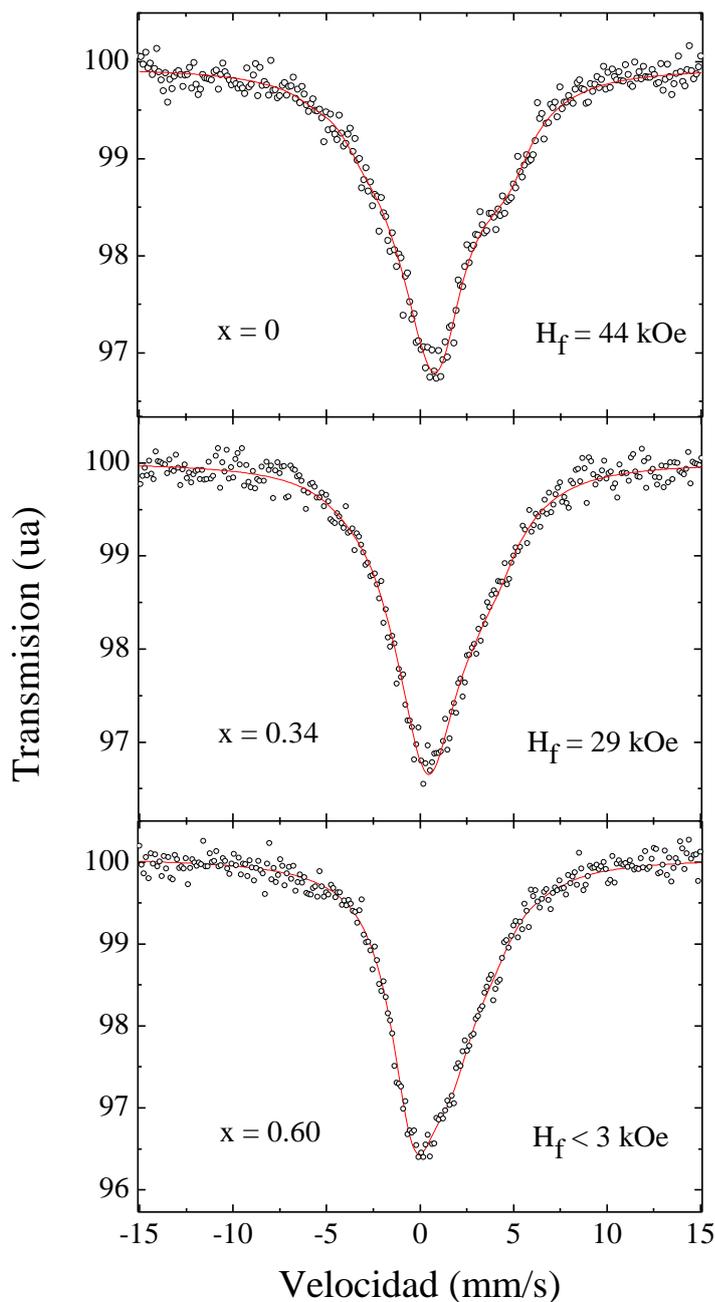


Fig. 91 - Espectros Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  en  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  (con  $x=0, 0.34$  y  $0.6$ ) a 4.2K.

Los ajustes permitieron determinar el tamaño y la dirección del campo hiperfino magnético con respecto al eje de simetría [111] local. A 4.2K, el campo hiperfino vale 44(1) kOe y 29(2) kOe respectivamente para  $x=0$  y  $x=0.34$ , y se encuentra a  $90^\circ$  del eje [111]. Para  $x=0.6$ , el campo hiperfino es demasiado pequeño y no se puede medir con precisión.

El valor del campo hiperfino obtenido para un dopaje de calcio  $x = 0.34$  disminuye en un 34% con respecto al valor del campo hiperfino obtenido para la muestra pura. Lo cuál está en concordancia con el dopaje de esta muestra.

El campo hiperfino medido para  $x = 0$  y  $x = 0.34$  representa un campo debido a las interacciones de intercambio Eu-Ru. Tal interacción induce un momento magnético sobre el  $\text{Eu}^{3+}$  en la fase magnética ordenada. La polarización del europio, debido a estas interacciones de intercambio, es proporcional al campo hiperfino que actúa sobre el espín nuclear del isótopo  $^{151}\text{Eu}$ . La constante hiperfina para  $\text{Eu}^{3+}$  es  $C \cong 88\text{T}/\mu_B$ . Entonces, el momento inducido a 4.2K es de  $0.05 \mu_B$  en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $0.033 \mu_B$  en  $\text{Eu}_{1.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Hasta aquí las medidas Mössbauer muestran que existe una interacción de intercambio Ru-Eu a 4.2K. Ahora nos disponemos a estudiar la dependencia del campo hiperfino con la temperatura. La variación térmica de los campos hiperfinos para  $x=0$  y  $0.34$  se muestran en la Fig. 92. Este estudio en temperatura también permite explorar la anomalía que se observa en las curvas de susceptibilidad FC a 23K.

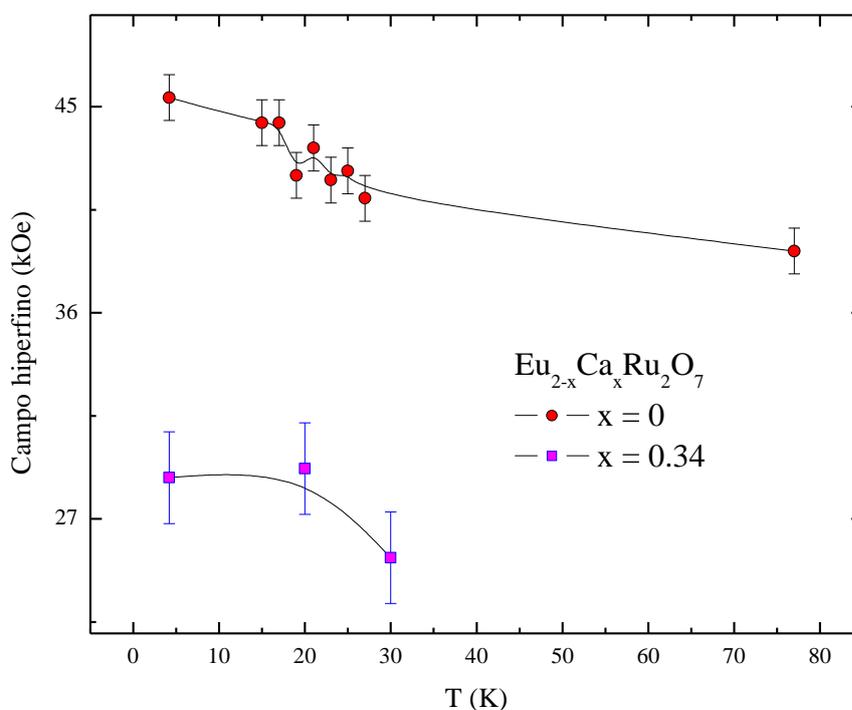


Fig. 92 - Variación con la temperatura del campo hiperfino inducido sobre el  $\text{Eu}^{3+}$ , medida para las muestras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  con  $x=0$  y  $x=0.34$ .

Para  $x=0$  no se observan cambios bruscos del campo hiperfino cerca de  $T_2$ . Ocurre, apenas una ligera y suave disminución desde  $\sim 44$  kOe hasta 38.7 kOe cuando la temperatura aumenta desde 4.2K hasta  $T_1$ . El resultado anterior sugiere que las interacciones de intercambio Eu-Ru persisten en un amplio rango de temperaturas. Por encima de 100 K no fue posible determinar con precisión el valor del campo hiperfino. Estos resultados están en armonía con los obtenidos del estudio de las propiedades magnéticas sobre el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , ver Capítulo 4.

Aparentemente, no ocurren cambios bruscos del  $H_{\text{hf}}$  (T) en el rango de temperaturas  $4.5\text{K} \leq T \leq T_1$  para  $x=0$ . Para  $x=0.34$ , el campo hiperfino es mas pequeño y difícil de medir con precisión, pero tampoco presenciamos modificaciones a 23K. Por este motivo se pudiera pensar que la transición magnética a 23 K es una transición blanda característica de un vidrio de espín. Sin embargo el campo hiperfino, en este rango de temperaturas muestra que los  $\text{Eu}^{3+}$  están sometidos a un campo de intercambio con un valor prácticamente constante (de lo contrario el espectro no fuera resuelto), lo que no es muy a favor de un estado vidrio de espín.

## 5.5 Conclusiones

En este capítulo hemos realizado un estudio de las propiedades del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando dopamos los sitios A y B con calcio y renio, respectivamente, con el fin de inducir una transición metal aislante.

Se investigó el sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  con  $0 < x < 0.6$ , donde se sustituye el  $\text{Eu}^{3+}$  por iones de  $\text{Ca}^{2+}$ . Dopajes mayores que  $x=0.6$  no conducen a la fase policristalina libre de óxidos precursores. Paralelamente se realizó un estudio del sistema  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  con  $0 < x < 0.4$ , donde se sustituye el  $\text{Ru}^{4+}$  por iones de  $\text{Re}^{4+}$ .

A pesar de que el  $\text{Ca}^{2+}$  presenta un radio iónico mayor que el  $\text{Eu}^{3+}$ , el estudio de difracción de rayos-X reveló que cuando dopamos con calcio ocurre una disminución gradual del parámetro de red. Este comportamiento junto a la regular disminución obtenida de las distancias Ru- $\text{O}_{48f}$ , reveló que el dopaje con calcio induce la aparición de iones de  $\text{Ru}^{5+}$  los cuales presentan un radio iónico menor que el  $\text{Ru}^{4+}$ .

Por otra parte con el aumento de la concentración de calcio, se obtiene un aumento del ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}-\text{Ru}-\text{O}_{48f}$ . Con el dopaje de calcio  $x=0.6$  hemos obtenido un ángulo de enlace Ru- $\text{O}_{48f}-\text{Ru}$  igual a  $131.29^\circ$ . Este valor es similar al ángulo presente en los compuestos aislantes  $(\text{Nd,Pr})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Los Ru-pirocloros que presentan un ángulo de enlace mayor que  $\sim 133^\circ$  poseen un ancho de banda que les confiere el carácter metálico. Por debajo de este valor todos los compuestos que se han estudiados en la literatura presentan un comportamiento semiconductor o aislante [13].

En el caso del sistema dopado con renio, no se observaron cambios significativos en los parámetros estructurales debido a que el  $\text{Re}^{4+}$  posee un radio iónico similar al  $\text{Ru}^{4+}$ . De manera que en este sistema los cambios introducidos por el dopaje son puramente electrónicos.

Se realizó la caracterización magnética de ambos sistemas a través de medidas de susceptibilidad-dc en régimen FC y ZFC usando un campo magnético aplicado de 200 Oe. En las curvas de ambos sistemas dopados aparecen las dos transiciones magnéticas  $T_1$  y  $T_2$ , las cuales ocurren aproximadamente en las mismas temperaturas 23K y 118K, respectivamente. En dichas temperaturas se observan nuevamente divergencias entre las medidas realizadas en régimen FC y ZFC.

El aumento de la concentración de calcio conduce a la gradual desaparición de la divergencia entre las curvas de susceptibilidad en FC y ZFC. La disminución de la divergencia por debajo de  $T_2$  se puede adjudicar a la disminución de las interacciones magnéticas, debido a la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  no magnético en lugar del  $\text{Eu}^{3+}$  magnético. Sin embargo, una disminución de la divergencia en las curvas FC y ZFC por debajo de  $T_1$  indica que existe una disminución del momento magnético del rutenio ( $\text{Ru}^{5+}$ ) y probablemente de la correlación magnética Eu-Ru.

El momento magnético localizado, deducido a partir de la ley de Curie-Weiss, disminuye cuando aumentamos la concentración de calcio, lo cual indica que el carácter itinerante de los electrones  $t_{2g}$  aumenta. Los iones de  $\text{Ru}^{5+}$  que sustituyen a los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S = 1$  poseen probablemente una configuración electrónica de bajo espín ( $S=1/2$ ), debido a la simetría  $D_{3d}$  que experimenta el sitio de rutenio. Nuestros resultados muestran que el momento magnético observado es incluso inferior al que correspondería a un estado de bajo espín  $S=1/2$  para  $\text{Ru}^{5+}$ . Ello conlleva que debe existir un mecanismo adicional de disminución del momento magnético, relacionado con la formación de un estado metálico, como se verá mas adelante.

La constante de Weiss  $|\theta_W|$  disminuye cuando dopamos con calcio indicando una disminución de la interacción de intercambio AFM. Sin embargo, como hemos mencionado anteriormente dicha disminución no se refleja en  $T_1$  y  $T_2$ .

Un estudio del índice de frustración  $|\theta_W|/T_C$  denota una disminución con el aumento del dopaje.

Por otra parte la constante  $\lambda$  aumenta ligeramente con el dopaje de calcio, indicando que el estado excitado estará menos poblado. Esto es debido a que el entorno del sitio del europio ha sido modificado. El campo magnético de intercambio que sienten los europios debido a los rutenios y el campo eléctrico debido a los oxígenos más cercanos, son cada vez menores. Consecuentemente, debemos esperar con el aumento de  $\lambda$  una menor polarización de los oxígenos  $\text{O}_{48f}$  en dirección a los europios. Este resultado es coherente con los datos estructurales

obtenidos del ajuste de los patrones de difracción de rayos-X, las medidas de susceptibilidad y de Mössbauer.

El comportamiento de las medidas de susceptibilidad con el dopaje de renio, para altas temperaturas, es similar al de la muestra pura. Cuando disminuimos la temperatura encontramos las divergencias entre FC y ZFC por debajo de la transición magnética en  $T_1$  y posteriormente se observa una saturación del valor de la susceptibilidad magnética, manteniéndose prácticamente constante con la temperatura. Finalmente a temperaturas más bajas se observa un ligero aumento de la susceptibilidad que podría ser una reminiscencia de la transición débil ferromagnética o deberse a que permanecen momentos magnéticos “libres” con un comportamiento tipo Curie-Weiss.

A pesar que el dopaje con renio solo provoca cambios electrónicos en la subred de rutenio, se observa un decrecimiento en la magnitud de los cambios que exhiben las curvas de la susceptibilidad magnética en ambas transiciones magnéticas ( $T_1$  y  $T_2$ ). De manera que podemos pensar que existe una correlación entre dichas transiciones y que con el dopaje de renio probablemente estamos afectando la interacción de intercambio entre los iones de rutenio y los iones de europio.

El valor obtenido de la constante espín-órbita para el sistema dopado con renio es ligeramente mayor que el de la muestra pura y comparable con el valor obtenido para un dopaje de calcio  $x=0.4$ . Este resultado indica que a pesar de que los oxígenos se encuentran a una distancia similar que en la muestra pura y le confieren un gradiente de campo eléctrico similar, el hecho de cambiar ligeramente los momentos magnéticos (de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S=1$  a de  $\text{Ru}^{5+}$  con  $S=1/2$ ) que rodean al europio pudiera estar afectando el campo magnético que siente el europio. Aunque este efecto es realmente pequeño.

Con respecto a la caracterización eléctrica de ambos sistemas podemos decir que a pesar de que las muestras dopadas con calcio no alcanzan un ángulo de enlace suficientemente grande que corresponda a un ancho de banda de Ru-pirocloros con comportamiento metálico, las curvas de resistividad muestran que se alcanza la metalicidad, demostrando que los efectos electrónicos del sistema también son importantes. Todo ello sugiere que ha ocurrido un aumento progresivo de la cantidad de huecos en la banda  $t_{2g}$  del rutenio, acompañado del solapamiento de los orbitales  $d$  y los orbitales  $p$  de los oxígenos, lo que conduce al aumento de la conductividad del material.

Este resultado junto a la pérdida del momento magnético y la disminución de la constante de Weiss, como se obtuvo de la caracterización magnética, nos muestra que con el dopaje de calcio el sistema evoluciona hacia un comportamiento similar a un metal de banda ancha.

Por su parte el sistema dopado con renio también exhibe una rápida disminución de la resistividad con el dopaje. Este resultado constituye una demostración de que en estos sistemas los cambios electrónicos ejercen un importante papel, ya que con el dopaje de renio no se han introducido cambios estructurales en el sistema.

Para ambos sistemas  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  hemos observado una transición desde un estado semiconductor-aislante a un estado semimetálico cuando aumentamos el dopaje. Desde el punto de vista de la estructura electrónica hemos inducido la transición metal-aislante en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando dos vías. En el caso del sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando dopamos con calcio estamos aumentando el ancho de banda debido al aumento del ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$  y por la introducción de huecos con la aparición de  $\text{Ru}^{5+}$  en el lugar del  $\text{Ru}^{4+}$ . Por otra parte en el sistema dopado con renio no se observaron cambios significativos en el ángulo de enlace  $\text{Ru-O}_{48f}\text{-Ru}$  pero su ancho de banda también podría aumentar debido a la mayor covalencia de los electrones  $5d$ . Es muy probable que la inducción del estado metálico se deba a la generación de una concentración suficiente de huecos al colocar iones  $\text{Ru}^{5+}$  y  $\text{Re}^{4+}$ .

En ambos casos estamos obteniendo un comportamiento común que se origina de situaciones diferentes.

Los estudios de MR indicaron que ambos sistemas presentan una apreciable disminución del valor de la resistividad por debajo de  $T_2$  para un dopaje intermedio  $x=0.2$ . La aparición de MR negativa cuando  $T \rightarrow 5$  K pudiera estar correlacionada con la amplificación de la contribución ferromagnética observada en las curvas de susceptibilidad por debajo de  $T_2$ .

Para dopajes de calcio mayores que  $x=0.2$  la dependencia con el campo magnético de la resistividad desaparece casi completamente. Todo parece indicar que el sistema evoluciona hacia un estado metálico con débiles momentos magnéticos localizados y por lo tanto débiles correlaciones magnéticas hacen desaparecer por completo la difusión magnética.

La similitud en los comportamientos de la MR negativa observada por debajo de  $T_1$  y  $T_2$  (dopando por separado el sitio A con Ca y el sitio B con Re) indican que la transición a 23 K no esta desacoplada de la transición a 118 K. Consecuentemente, se pudiera decir que la interacción de intercambio Eu-Ru persiste por encima de  $T_2$  hasta  $T_1$ . El hecho de que la MR en la muestra dopada con renio a 5K sea ligeramente menor que la muestra dopada con calcio pudiera indicarnos que las menores distancias y mayores ángulos de enlace que exhibe la muestra dopada con calcio, favorece en mayor grado las interacciones magnéticas ayudando la magnetoresistencia. De manera que pudiéramos pensar que un sistema dopado adecuadamente en ambos sitios A y B, ayudaría a desenvolver un aumento de la MR negativa.

Finalmente un estudio de espectroscopía de Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  fue llevado a cabo en el rango de temperaturas  $4.2\text{ K} \leq T \leq 77\text{ K}$  para las muestras dopadas con calcio con  $x = 0, 0.34$  y  $0.6$ . Los espectros revelaron que el parámetro de interacción cuadrupolar es casi idéntico en los tres dopajes:  $eQV_{ZZ}/40 = -0.38(2)$  mm/s. Este resultado está en concordancia con lo observado, por difracción de rayos-X, donde se observa una variación muy pequeña del parámetro posicional  $\Delta x_{48f} = 0.004$  cuando usamos un dopaje de calcio hasta  $x = 0.6$ .

Se obtuvo un valor de campo hiperfino para  $x = 0$  igual a 44 kOe y para  $x = 0.34$  igual a 29 kOe que induce un momento magnético sobre los  $\text{Eu}^{3+}$  en la fase magnética ordenada. El momento inducido a 4.2K en el sitio de los europios es de  $0.05 \mu_B$  en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $0.033 \mu_B$  en  $\text{Eu}_{1.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Este resultado muestra que existe una interacción de intercambio efectiva Ru-Eu a bajas temperaturas.

El estudio del campo hiperfino con la temperatura mostró que no hay cambios significativos en el intervalo  $4.2\text{ K} \leq T \leq 77\text{ K}$ . Este resultado sugiere que las interacciones de intercambio Eu-Ru persisten a temperaturas superiores a  $T_2$ . Por encima de 100 K no fue posible determinar con precisión el valor del campo hiperfino.

Como no existe una variación brusca del valor del campo hiperfino cerca de 23 K podemos afirmar que la transición magnética a 23 K es una transición blanda característica de un vidrio de espín.

Hasta aquí las conclusiones de los resultados experimentales obtenidos para estos dos sistemas dopados que nos han ayudado a comprender en más detalle el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , mostrándonos que es un compuesto extremadamente complejo y con gran potencialidad. Creemos que la elección de un dopante adecuado que favorezca la interacción de intercambio Ru-Eu-Ru, mediada por el estado excitado  $^7F_1$ , puede conducir a una amplificación de la magnetoresistencia en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

También ha quedado evidenciada la gran variedad de estados magnéticos y electrónicos que pueden exhibir los compuestos con estructura tipo pirocloro a base de rutenio.

Por otra parte hasta el presente trabajo de tesis no existen estudios de dopajes en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En este sentido los datos experimentales sobre  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  aquí presentados constituyen el primer reporte.

Nuestro trabajo ha mostrado que existe un delicado equilibrio entre los estados localizados y deslocalizados en los pirocloros con electrones  $4d$  y  $5d$ , lo cual conlleva cambios complejos en las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales que deberán investigarse aún con mucho más detalle en el futuro.

## Capítulo 6

### Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

En este trabajo de tesis hemos estudiado las propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas y electrónicas del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , el cual presenta estructura tipo pirocloro. Por otra parte hemos inducido cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas de este compuesto usando dopajes en el sitio del europio y del rutenio separadamente.

Primeramente se ha realizado un gran esfuerzo con el objetivo de desarrollar y perfeccionar vías de preparación que conduzcan a la obtención de muestras cerámicas con estructura tipo pirocloro y composición  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Se han mostrado dos vías de preparación a través de las cuales hemos sido capaces de obtener muestras policristalinas de calidad, usando el método de reacción en estado sólido.

Los resultados obtenidos han mostrado que el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  presenta un comportamiento anómalo con respecto a la serie de tierras raras. Este compuesto ha sido estudiado a través de rayos-X de alta resolución, medidas de transporte, susceptibilidad dc y ac, medidas de Mössbauer y calor específico.

De los estudios de difracción de rayos-X de alta resolución, obtenidos a 300 K y 5 K, se observó que el parámetro posicional  $x_{48f}$  permanece prácticamente invariable con la disminución de la temperatura. Además la contracción del parámetro de red afecta por igual las distancias de enlace  $\text{Eu-O}_{48f}$  y  $\text{Ru-O}_{48f}$ , lo que conlleva a que no existan variaciones significativas del ángulo de enlace  $\text{O}_{48f}\text{-Ru-O}_{48f}$  a 5K y 300 K. De manera que, el parámetro  $\Theta$  que mide la distorsión del octaedro no cambia significativamente a bajas temperaturas.

En el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se observó una desviación positiva del valor esperado para  $x_{48f}$  dentro de la serie de tierras raras. Este resultado es un reflejo directo de una mayor distancia de enlace Ru-O<sub>48f</sub> y consecuentemente una menor distancia Eu-O<sub>48f</sub>. Es decir, los oxígenos O<sub>48f</sub> se encuentran ligeramente alejados de los iones de rutenio y más cercanos a los iones de europio. Consecuentemente, los ángulos de enlace O<sub>48f</sub>-Ru-O<sub>48f</sub> también son menores que lo esperado, de manera que la distorsión  $\Theta$  que experimenta el octaedro de  $\text{RuO}_6$  es mayor que la que le correspondería a este compuesto dentro de la serie. Estas anomalías estructurales tienen origen en una compresión inusual a lo largo de uno de los ejes  $C_3$  y por tanto un octaedro menos regular que lo esperado. Fue sugerido, luego de estudiar las propiedades magnéticas y eléctricas, que esta compresión está relacionada con la estructura electrónica del catión  $\text{Eu}^{3+}$  y su estado excitado  ${}^7F_1$ .

Estas características estructurales, junto con una inusual distribución electrónica, convierten al compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  en un caso especial dentro de la familia de pirocloros con tierras raras.

Para estudiar las propiedades magnéticas del  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se realizaron medidas de susceptibilidad-dc, con varios campos magnéticos aplicados. Las curvas de susceptibilidad, realizadas en régimen ZFC y FC, exhiben una divergencia por debajo de  $T_1=118$  K y luego aparece una segunda divergencia a  $T_2 = 23$  K; seguido de un decrecimiento de la susceptibilidad en ZFC, mientras que en régimen FC se observa un aumento de la susceptibilidad por debajo de esta temperatura hasta saturar en  $\sim 0.22$  emu/mol.

Las tendencias descritas nos permitieron identificar que el sistema evoluciona hacia un estado vidrio de espín. Sin embargo, también se observaron transiciones hacia valores negativos (“diamagnetismo”) para 50, 25 y 10 Oe en las curvas de susceptibilidad ZFC, algo inesperado para un sistema vidrio de espín convencional. Para intentar determinar si el origen de esta anomalía era intrínseco de la muestra realizamos un experimento especial usando el SQUID y se demostró que esta caída en la susceptibilidad es una respuesta magnética real que experimenta el material.

La temperatura de transición  $T_1 = 118$  K, donde comienza la divergencia entre las curvas de susceptibilidad realizadas en régimen FC y ZFC resultó ser mayor en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  que en algunos compuestos donde la tierra rara es no magnética, como en el caso de  $(\text{Y,Lu})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Este aumento se debe probablemente a que el momento magnético de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  (debido a sus estados excitados) contribuye a la interacción magnética de intercambio Ru-Ru.

Para separar ambas contribuciones a la magnetización se realizó un estudio cuantitativo de las curvas de susceptibilidad-dc. Los resultados mostraron que el momento magnético  $\mu_{\text{Ru}}$  obtenido

no coincide con el valor esperado para  $\text{Ru}^{4+}$  con estado de bajo espín ( $S=1$ ). Por otra parte la constante de acoplamiento espín-orbita del europio está correlacionada con el valor anómalo de la constante de Curie  $C_{\text{Ru}}$  y ambos aumentan con el campo magnético aplicado. Este comportamiento indica que, la dependencia de  $C_{\text{Ru}}$  con el campo magnético pudiera tener origen en la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , afectada fuertemente por la polarización del anión y los enlaces covalentes.

Por este motivo, el alto valor del momento magnético  $\mu_{\text{Ru}}$  obtenido experimentalmente en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pudiera tener origen en una compleja interacción magnética entre iones  $\text{Ru-4d}$  y  $\text{Eu-4f}$ . Esto sugiere que la interacción de intercambio  $J_{4d-4f}$ , entre  $\text{Ru}^{4+}$  ( $S = 1$ ) y  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_1$ ), ejercen una notoria influencia en la susceptibilidad magnética incluso a temperaturas superiores a  $T_2$ .

Las mediciones de susceptibilidad-ac realizadas a diferentes frecuencias ( $f = 80, 888$  y  $8888$  Hz), permitieron confirmar la existencia de un estado tipo vidrio de espín a  $T_2 \sim 23\text{K}$ . En esta temperatura se observó un pico que, con el decrecimiento de la frecuencia, se desplaza hacia bajas temperaturas. Mientras que a  $T_1 = 118$  K no se encontró ninguna anomalía indicando que esta transición no es un vidrio de espín puro.

Con el objetivo de confirmar los resultados anteriores se realizaron mediciones de magnetización isotérmica  $M(H)$  a diferentes temperaturas 5, 35, 80, 120 y 150 K. Las curvas  $M(H)$  exhibieron una dependencia lineal sin señal de alcanzar la saturación con campos hasta 50 kOe y bajas temperaturas. A temperaturas  $T < T_1$  no se observó aparente histéresis magnética. Ambos comportamientos son característicos de una transición vidrio de espín [72, 75]. Sin embargo, un estudio minucioso reveló que existe una pequeña magnetización remanente ( $M_r$ ) por celda unitaria que alcanza su valor máximo a 5K. Estos resultados indicaron la coexistencia de orden débil ferromagnético de corto alcance junto con el estado vidrio de espín.

Un resultado experimental que en un principio parecía intrigante, es que las curvas  $M(H)$  medidas a bajos campos y temperaturas (al igual que las curvas de susceptibilidad ZFC) comienzan en la región negativa del eje de magnetización. Este comportamiento fue explicado basándonos en la componente débil ferromagnética que exhibe el compuesto. La cual, bajo la influencia de un pequeño campo remanente procedente del SQUID, origina un campo dipolar negativo en el interior de la muestra durante el proceso inicial de enfriamiento.

Los resultados experimentales demostraron que existe fuerte anisotropía magnética donde algunos momentos se orientan en la dirección y sentido del campo magnético externo, mientras otros permanecen prácticamente inalterados para campos magnéticos pequeños. Estos momentos que permanecen inalterados permiten que el sistema recobre su magnetización inicial

cuando el campo magnético es suprimido, debido a la interacción de intercambio que se establece entre los momentos ordenados.

Aplicando el criterio de frustración en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  encontramos para  $T_1$  que  $f \sim 2.54$ , lo que indica un bajo nivel de frustración a 118 K. Por el contrario para  $T_2$  encontramos que  $f \sim 13.03$  que ya corresponde a un sistema con elevada frustración magnética.

La dependencia del calor específico con la temperatura mostró un salto a  $T_1 = 118$  K, sin embargo a  $T_G = 23$  K no se observó ninguna anomalía. El pequeño salto en el calor específico observado a  $T_1$  sugiere una transición de segundo orden con origen magnético, el cual envuelve un cambio en la entropía igual a  $3.4 \text{ mJ/molK}^2$ . Este valor indica que  $\sim 19\%$  de los rutenios están ordenados a esta temperatura. Este comportamiento confirma los resultados obtenidos de las curvas magnéticas donde fue sugerido que la transición a 118 K no es una transición vidrio de espín convencional. Mientras que la ausencia de anomalías a bajas temperaturas sugiere que la transición magnética a  $T_2$  es esencialmente un vidrio de espín.

En conclusión, podemos afirmar que con la disminución de la temperatura ocurre una interacción magnética de corto alcance por debajo de  $T_1$ . Así, mientras el 19% de los espines en la red de  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se ordenan magnéticamente a  $T_1$ , otros permanecen fluctuando (en gran escala, por debajo de esta aparente temperatura de congelación) hasta alcanzar el verdadero estado de vidrio de espín por debajo de  $T_2$ .

Aunque la estructura magnética que se establece debido a los europios y los rutenios aún no ha sido determinada experimentalmente, un modelo que considera orden antiferromagnético para los rutenios describe satisfactoriamente la distribución electrónica a partir de los cálculos teóricos LSDA+U. Consecuentemente, la componente ferromagnética pudiera tener origen en un “*canting*- AFM” o probablemente debido a la interacción de intercambio que se establece entre el sitio A y el sitio B. Por lo tanto, el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  realmente se encuentra en el límite entre un sistema vidrio de espín – antiferromagnético, con una débil componente ferromagnética

El estudio de las propiedades eléctricas revela que la resistividad en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  presenta un comportamiento semiconductor por debajo de 300 K, débilmente dependiente de la temperatura, seguido de una abrupta transición hacia un estado aislante justo por debajo de la temperatura  $T_1 = 118$  K. La resistividad a temperatura ambiente es de  $\rho = 3.58 \text{ } \Omega\text{cm}$  y aumenta casi seis órdenes de magnitud alcanzando el valor de  $\rho \sim 0.34 \text{ M}\Omega\text{cm}$  a 56 K.

Esta abrupta transición resistiva en función de la temperatura fue explicada considerando que ocurre una condensación de los electrones de conducción en una banda localizada encima del nivel de Fermi, donde el *gap de Coulomb* pudiera desempeñar un papel prominente a bajas

temperaturas. Este modelo es descrito por el mecanismo Efros – Shklovskii. Por el momento no parece inmediato comprender qué relación existe entre dicha condensación y el comportamiento magnético observado. En todo caso, dicha condensación no parece existir en  $Y_2Ru_2O_7$  donde solo se observa una única transición magnética.

Por otra parte, en el compuesto  $Eu_2Ru_2O_7$ , se obtuvo magnetoresistencia negativa en FC y ZFC excepto para las mediciones realizadas a 60 K y 80 K. En el resto de los casos desde  $T_1$  hasta 200 K la magnetoresistencia negativa aumenta gradualmente cuando nos aproximamos desde 200 K hasta la temperatura  $T_1$ . Justo donde se observa la transición semiconductor-aislante en las curvas de resistividad, la magnetoresistencia cambia para positiva. Este efecto es más pronunciado en régimen FC y a altos campos magnéticos.

Este tipo de MR negativa se podría atribuir en principio a dos mecanismos: i) la progresiva supresión de las fluctuaciones de espín de los momento magnéticos no ordenados debido a la acción del campo magnético aplicado, ii) un aumento de la magnitud de la componente ferromagnética en la presencia de campo externo. Dado que la disminución de la temperatura reduce las fluctuaciones térmicas y por lo tanto disminuye la dispersión magnética, existe un aumento de la MR negativa. Por el contrario la magnetización remanente es prácticamente constante en este rango de temperatura y por lo tanto no es probable que juegue un papel fundamental.

Espectros de Mössbauer sobre  $^{151}Eu$  se llevaron a cabo entre 4.2 K y 80 K. Los datos fueron ajustados usando la superposición de una interacción hiperfina eléctrica cuadrupolar y la interacción magnética hiperfina. El valor para el desplazamiento isomérico obtenido del ajuste fue de + 0.90 (0.5) mm/s. El valor positivo del desplazamiento isomérico demuestra que la densidad de electrones alrededor del anión  $O_{48f}^{2-}$  se mueve hacia los iones  $Eu^{3+}$ . De esta manera, tiene lugar la polarización del anión debido al catión  $Eu^{3+}$ .

Los valores anómalos para IS, la constante de acoplamiento espín-orbita y el momento magnético efectivo, están correlacionados y advierten sobre el protagonismo del nivel  $^7F_1$  provenientes de  $Eu^{3+}$  extrínsecos. Así que, el efecto observado desde el estudio Mössbauer indica que la interacción de intercambio de  $J_{4d-4f}$  está activa, en concordancia con las medidas magnéticas.

Finalmente se ha propuesto un modelo cuantitativo de la estructura de enlaces basado en la teoría de orbitales moleculares y se obtuvo que el rutenio además de formar enlaces covalentes tipo  $\sigma$  con los  $O_{48f}$ , también establece enlaces covalentes tipo  $\pi$  [128], de ahí que la polarización no ocurre de igual manera en todos los  $O_{48f}$ . Los enlaces iónicos  $Eu^{3+}-O_{48f}$  compiten con los enlaces covalentes  $Ru-O_{48f}$ . Las distancias Eu-Eu, Eu-Ru y Ru-Ru son relativamente pequeñas,

de manera que una interacción directa  $J_{4d-4f}$  junto con la interacción vía catión- $O_{48f}$ -catión (mediada por los enlaces  $sp^3-\pi$ ) favorece la interacción de intercambio magnética.

La interacción magnética que se establece entre el electrón que ocupa el orbital  $m_l = -3$  en el nivel excitado  ${}^7F_1$  y los dos electrones desapareados del Ru  $t_{2g}^{4+}$  (en la presencia de un campo magnético externo) justifican la correlación observada entre  $\lambda$  y  $C_{Ru}$ .

Del diagrama de orbitales moleculares se concluye que los átomos de Ru $^{4+}$  presentan un estado de bajo espín  $t_{2g}^4$  formado por un singlete bajo en energía con  $S = 0$  y un doblete alto en energía con  $S = \pm 1$ . Sin embargo no debemos desconsiderar la interacción de intercambio  $J_{f-d}$  debido a la presencia de un electrón desapareado (en la vecindad del doblete) procedente del europio. Este resultado está en consonancia con el anómalo momento magnético determinado del ajuste de las curvas de susceptibilidad.

Hasta aquí se han presentado los resultados y sus conclusiones sobre el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Una tercera etapa de la investigación ha sido estudiar la modificación de las propiedades del  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando realizamos dopajes en el sitio del europio y del rutenio. Hemos inducido la transición al estado metálico del sistema  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando dos vías: la sustitución de  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$ , lo cual genera huecos en las bandas Ru-O, y la sustitución parcial de  $\text{Ru}^{4+}$  por  $\text{Re}^{4+}$  en la posición B, lo cual aumenta el solapamiento orbital y acaba induciendo un estado metálico. En el primer caso se produce además, una cierta distorsión estructural debida a la diferencia de radio iónico de la posición A. Dicha distorsión no existe en el segundo caso ya que el radio iónico de los iones B es prácticamente idéntico. Ello facilita el análisis de la correlación estructura-propiedades físicas de esta nueva serie.

A pesar de que el  $\text{Ca}^{2+}$  presenta un radio iónico mayor que el  $\text{Eu}^{3+}$ , el estudio de difracción de rayos-X reveló que cuando dopamos con calcio ocurre una disminución gradual del parámetro de red. Este comportamiento junto a la regular disminución obtenida de las distancias Ru- $O_{48f}$ , reveló que el dopaje con calcio induce la aparición de iones de  $\text{Ru}^{5+}$  los cuales presentan un radio iónico menor que el  $\text{Ru}^{4+}$ .

Por otra parte con el aumento de la concentración de calcio, se obtiene un aumento del ángulo de enlace  $O_{48f}$ -Ru- $O_{48f}$ . Con el dopaje de calcio  $x=0.6$  hemos obtenido un ángulo de enlace Ru- $O_{48f}$ -Ru igual a  $131.29^\circ$ .

En el caso del sistema dopado con renio, no se observaron cambios significativos en los parámetros estructurales debido a que el  $\text{Re}^{4+}$  posee un radio iónico similar al  $\text{Ru}^{4+}$ . De manera que en este sistema los cambios introducidos por el dopaje son puramente electrónicos.

Se realizó la caracterización magnética de ambos sistemas a través de medidas de susceptibilidad-dc en régimen FC y ZFC usando un campo magnético aplicado de 200 Oe. En

las curvas de ambos sistemas dopados aparecen las dos transiciones magnéticas  $T_1$  y  $T_2$ , las cuales ocurren aproximadamente en las mismas temperaturas 23K y 118K, respectivamente. En dichas temperaturas se observan nuevamente divergencias entre las medidas realizadas en régimen FC y ZFC.

El aumento de la concentración de calcio conduce a la gradual desaparición de la divergencia entre las curvas de susceptibilidad en FC y ZFC. La disminución de la divergencia por debajo de  $T_2$  se puede adjudicar a la disminución de las interacciones magnéticas, debido a la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  no magnético en lugar del  $\text{Eu}^{3+}$  magnético. Sin embargo, una disminución de la divergencia en las curvas FC y ZFC por debajo de  $T_1$  indica que existe una disminución del momento magnético del rutenio ( $\text{Ru}^{5+}$ ) y probablemente de la correlación magnética Eu-Ru.

El momento magnético localizado, deducido a partir de la ley de Curie-Weiss, disminuye cuando aumentamos la concentración de calcio, lo cual indica que el carácter itinerante de los electrones  $t_{2g}$  aumenta. Los iones de  $\text{Ru}^{5+}$  que sustituyen a los iones de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S = 1$  poseen probablemente una configuración electrónica de bajo espín ( $S=1/2$ ), debido a la simetría  $D_{3d}$  que experimenta el sitio de rutenio. Nuestros resultados muestran que el momento magnético observado es incluso inferior al que correspondería a un estado de bajo espín  $S=1/2$  para  $\text{Ru}^{5+}$ . Ello conlleva que debe existir un mecanismo adicional de disminución del momento magnético, relacionado con la formación de un estado metálico.

La constante de Weiss  $|\theta_W|$  disminuye cuando dopamos con calcio indicando una disminución de la interacción de intercambio AFM. Sin embargo, dicha disminución no se refleja en  $T_1$  y  $T_2$ .

Un estudio del índice de frustración  $|\theta_W|/T_C$  denota una disminución con el aumento del dopaje. Por otra parte la constante  $\lambda$  aumenta ligeramente con el dopaje de calcio, indicando que el estado excitado estará menos poblado. Esto es debido a que el entorno del sitio del europio ha sido modificado. El campo magnético de intercambio que sienten los europios debido a los rutenios y el campo eléctrico debido a los oxígenos más cercanos, son cada vez menores. Consecuentemente, debemos esperar con el aumento de  $\lambda$  una menor polarización de los oxígenos  $\text{O}_{48f}$  en dirección a los europios. Este resultado es coherente con los datos estructurales obtenidos del ajuste de los patrones de difracción de rayos-X, las medidas de susceptibilidad y de Mössbauer.

El comportamiento de las medidas de susceptibilidad con el dopaje de renio, para altas temperaturas, es similar al de la muestra pura. Cuando disminuimos la temperatura encontramos las divergencias entre FC y ZFC por debajo de la transición magnética en  $T_1$  y posteriormente se observa una saturación del valor de la susceptibilidad magnética, manteniéndose prácticamente constante con la temperatura. Finalmente a temperaturas más bajas se observa un ligero aumento

de la susceptibilidad que podría ser una reminiscencia de la transición débil ferromagnética o deberse a que permanecen momentos magnéticos “libres” con un comportamiento tipo Curie-Weiss.

El valor obtenido de la constante espín-órbita para el sistema dopado con renio es ligeramente mayor que el de la muestra pura y comparable con el valor obtenido para un dopaje de calcio  $x=0.4$ . Este resultado indica que a pesar de que los oxígenos se encuentran a una distancia similar que en la muestra pura y le confieren un gradiente de campo eléctrico similar, el hecho de cambiar ligeramente los momentos magnéticos (de  $\text{Ru}^{4+}$  con  $S=1$  a de  $\text{Ru}^{5+}$  con  $S=1/2$ ) que rodean al europio pudiera estar afectando el campo magnético que siente el europio. Aunque este efecto es realmente pequeño.

Con respecto a la caracterización eléctrica de ambos sistemas podemos decir que a pesar de que las muestras dopadas con calcio no alcanzan un ángulo de enlace suficientemente grande que corresponda a un ancho de banda de Ru-pirocloros con comportamiento metálico, las curvas de resistividad muestran que se alcanza la metalicidad, demostrando que los efectos electrónicos del sistema también son importantes. Todo ello sugiere que ha ocurrido un aumento progresivo de la cantidad de huecos en la banda  $t_{2g}$  del rutenio, acompañado del solapamiento de los orbitales  $d$  y los orbitales  $p$  de los oxígenos, lo que conduce al aumento de la conductividad del material.

Este resultado junto a la pérdida del momento magnético y la disminución de la constante de Weiss, como se obtuvo de la caracterización magnética, nos muestra que con el dopaje de calcio el sistema evoluciona hacia un comportamiento similar a un metal de banda ancha.

Por su parte el sistema dopado con renio también exhibe una rápida disminución de la resistividad con el dopaje. Este resultado constituye una demostración de que en estos sistemas los cambios electrónicos ejercen un importante papel, ya que con el dopaje de renio no se han introducido cambios estructurales en el sistema.

Para ambos sistemas  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  hemos observado una transición desde un estado semiconductor-aislante a un estado semimetálico cuando aumentamos el dopaje. Desde el punto de vista de la estructura electrónica hemos inducido la transición metal-aislante en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  usando dos vías. En el caso del sistema  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  cuando dopamos con calcio estamos aumentando el ancho de banda debido al aumento del ángulo de enlace  $\text{Ru}-\text{O}_{48f}-\text{Ru}$  y por la introducción de huecos con la aparición de  $\text{Ru}^{5+}$  en el lugar del  $\text{Ru}^{4+}$ . Por otra parte en el sistema dopado con renio no se observaron cambios significativos en el ángulo de enlace  $\text{Ru}-\text{O}_{48f}-\text{Ru}$  pero su ancho de banda también podría aumentar debido a la

mayor covalencia de los electrones  $5d$ . Es muy probable que la inducción del estado metálico se deba a la generación de una concentración suficiente de huecos al colocar iones  $\text{Ru}^{5+}$  y  $\text{Re}^{4+}$ .

En ambos casos estamos obteniendo un comportamiento común que se origina de situaciones diferentes.

Los estudios de MR indicaron que ambos sistemas presentan una apreciable disminución del valor de la resistividad por debajo de  $T_2$  para un dopaje intermedio  $x=0.2$ . La aparición de MR negativa cuando  $T \rightarrow 5$  K pudiera estar correlacionada con la amplificación de la contribución ferromagnética observada en las curvas de susceptibilidad por debajo de  $T_2$ .

Para dopajes de calcio mayores que  $x=0.2$  la dependencia con el campo magnético de la resistividad desaparece casi completamente. Todo parece indicar que el sistema evoluciona hacia un estado metálico con débiles momentos magnéticos localizados y por lo tanto débiles correlaciones magnéticas hacen desaparecer por completo la difusión magnética.

La similitud en los comportamientos de la MR negativa observada por debajo de  $T_1$  y  $T_2$  (dopando por separado el sitio A con Ca y el sitio B con Re) indican que la transición a 23 K no esta desacoplada de la transición a 118 K. Consecuentemente, se pudiera decir que la interacción de intercambio Eu-Ru persiste por encima de  $T_2$  hasta  $T_1$ . El hecho de que la MR en la muestra dopada con renio a 5K sea ligeramente menor que la muestra dopada con calcio pudiera indicarnos que las menores distancias y mayores ángulos de enlace que exhibe la muestra dopada con calcio, favorece en mayor grado las interacciones magnéticas ayudando la magnetoresistencia. De manera que pudiéramos pensar que un sistema dopado adecuadamente en ambos sitios A y B, ayudaría a desenvolver un aumento de la MR negativa.

Finalmente un estudio de espectroscopía de Mössbauer sobre  $^{151}\text{Eu}$  fue llevado a cabo en el rango de temperaturas  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 77\text{K}$  para las muestras dopadas con calcio con  $x= 0, 0.34$  y  $0.6$ . Los espectros revelaron que el parámetro de interacción cuadrupolar es casi idéntico en los tres dopajes:  $eQV_{zz}/40 = -0.38(2)$  mm/s. Este resultado está en concordancia con lo observado, por difracción de rayos-X, donde se observa una variación muy pequeña del parámetro posicional  $\Delta x_{48f} = 0.004$  cuando usamos un dopaje de calcio hasta  $x = 0.6$ .

Se obtuvo un valor de campo hiperfino para  $x = 0$  igual a 44 kOe y para  $x = 0.34$  igual a 29 kOe que induce un momento magnético sobre los  $\text{Eu}^{3+}$  en la fase magnética ordenada. El momento inducido a 4.2K en el sitio de los europios es de  $0.05 \mu_B$  en  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $0.033 \mu_B$  en  $\text{Eu}_{1.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Este resultado muestra que existe una interacción de intercambio efectiva Ru-Eu a bajas temperaturas.

El estudio del campo hiperfino con la temperatura mostró que no hay cambios significativos en el intervalo  $4.2\text{K} \leq T \leq 77\text{K}$ . Este resultado sugiere que las interacciones de intercambio Eu-

Ru persisten a temperaturas superiores a  $T_2$ . Por encima de 100 K no fue posible determinar con precisión el valor del campo hiperfino.

Hasta aquí las conclusiones de los resultados experimentales obtenidos para estos dos sistemas dopados que nos han ayudado a comprender en más detalle el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , mostrándonos que es un compuesto extremadamente complejo. Creemos que la elección de un dopante adecuado que favorezca la interacción de intercambio Ru-Eu-Ru, mediada por el estado excitado  ${}^7F_1$ , puede conducir a una amplificación de la magnetoresistencia en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Por otra parte hasta el presente trabajo de tesis no existen estudios de dopajes en el compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . En este sentido los datos experimentales sobre  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_7$  aquí presentados constituyen el primer reporte.

Nuestro trabajo ha mostrado que existe un delicado equilibrio entre los estados localizados y deslocalizados en los pirocloros con electrones  $4d$  y  $5d$ , lo cual conlleva cambios complejos en las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales que deberán investigarse aún con mucho más detalle en el futuro.

Como trabajo futuro proponemos realizar medidas en nuestras muestras de difracción de neutrones, usando un sistema que se está implementando para tierras raras con gran absorción (como el Gd y Eu), en el reactor nuclear de Chalk River, Canadá. Con estas medidas pretendemos estudiar la estructura magnética en detalle del compuesto  $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

Una segunda propuesta es realizar dopajes con tierras raras no magnéticas como el lantano en el sitio del europio, con el objetivo de aumentar el ángulo de enlace Ru-O<sub>48f</sub>-Ru y la polarización del europio.

Se pretenden llevar a cabo también estudios teóricos de la estructura electrónica de las muestras dopadas con calcio para observar la transición del estado aislante al comportamiento semimetálico cuando se dopa hasta  $x=0.6$ .

Por último se propone estudiar el proceso de síntesis utilizando el método de soluciones químicas, para crecer capas finas de pirocloros y estudiar como varían sus propiedades con la dimensionalidad del sistema.

## Referencias

1. K-H Müller, V.N.N., *Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors*. Reports on Progress in Physics, 2001(8): p. 943.
2. Dai Aoki, A.H., Eric Ressouche, Daniel Braithwaite, Jacques Flouquet, Jean-Pascal Brison, Elsa Lhotel, Carley Paulsen, *Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe*. Nature, 2001. **413**(6856): p. 613-616.
3. C. Pfleiderer, M.U., S. M. Hayden, R. Vollmer, H. Lohneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the d-band metal ZrZn<sub>2</sub>*. Nature, 2001. **412**(6842): p. 58-61.
4. N. J. Curro, T.C., E. D. Bauer, L. A. Morales, M. J. Graf, Y. Bang, A. V. Balatsky, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Unconventional superconductivity in PuCoGa<sub>5</sub>*. Nature, 2005. **434**(7033): p. 622-625.
5. Bonn, D.A., *Are high-temperature superconductors exotic?* Nature Physics, 2006. **2**(3): p. 159-168.
6. S. Sanna, G.A., G. Concas, A. D. Hillier, R. De Renzi, *Nanoscopic Coexistence of Magnetism and Superconductivity in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Detected by Muon Spin Rotation*. Physical Review Letters, 2004. **93**(20): p. 207001.
7. C. Bernhard, J.L.T., Ch Niedermayer, Th Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, E. J. Ansaldo, *Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> studied by muon spin rotation and dc magnetization*. Physical Review B, 1999. **59**(21): p. 14099.
8. I. Felner, U.A., Y. Levi, O.Millo, *Coexistence of magnetism and superconductivity in R<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>RuSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10-y</sub> (R=Eu and Gd)*. Physical Review B, 1997. **55**(6): p. R3374.
9. R. Cobas, S. Muñoz, and J.A. Aguiar, *Magnetic and Electric Properties of RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>*. AIP Conference Proceedings, 2006. **850**(1): p. 433-434.
10. R. Cobas, S. Muñoz, and J.A. Aguiar, *Characterization and critical currents of the Superconducting ferromagnet RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005. **15**(2): p. 3161-3164.
11. R. Cobas, et al., *Analysis of the Possible Influence of Crystallographic Shear Planes on Magnetic and Superconducting Behavior in RuSr<sub>2</sub>EuCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2007. **17**(2): p. 2973-2975.
12. Timo Nachtrab, C.B., Chengtian Lin, Dieter Koelle, Reinhold Kleiner, *The ruthenocuprates: natural superconductor-ferromagnet multilayers*. Comptes Rendus Physique, 2006. **7**(1): p. 68-85.
13. K. S. Lee, D.K.S., M. H. Whangbo, *Structural and Electronic Factors Governing the Metallic and Nonmetallic Properties of the Pyrochlores A<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-y</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 1997. **131**(2): p. 405-408.
14. S. Muñoz Pérez, R. Cobas, and J.A. Aguiar, *Electrical and magnetic characterization of Eu<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6(O')1-x</sub>*. Physica C: Superconductivity, 2006. **435**(1-2): p. 50-52.
15. Taira Nobuyuki, W.M., Hinatsu Yukio, *Magnetic properties of ruthenium pyrochlores R<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = rare earth)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**(36): p. 6983.
16. B. Martínez, R.S., J. Fontcuberta, X. Obradors, W. Cheikh-Rouhou, P. Strobel, C. Bougerol-Chaillout, M.Pernet, *Carrier Density Dependence of Magnetoresistance in Tl<sub>2</sub>Mn<sub>2-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>7</sub> Pyrochlores*. Physical Review Letters, 1999. **83**(10): p. 2022.
17. A. M. Gulian, K.S.W., D. Van Vechten, J. Claassen, R. J. Soulen, Jr., S. Qadri, M. Osofsky, A. Lucarelli, G. Lüpke, G. R. Badalyan, V. S. Kuzanyan, A. S. Kuzanyan, and V. R. Nikoghosyan, *Evidence for High-Temperature Superconductivity in Doped Laser-Processed Sr-Ru-O*.

18. Itoh, M., M. Shikano, and T. Shimura, *High- and low-spin transition of  $Ru^{4+}$  in the perovskite-related layered system  $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  ( $n=1, 2,$  and infinity ) with the change in  $n$ .* Physical Review B, 1995. **51**(22): p. 16432.
19. Takeda, T., et al., *High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Metal-Semiconductor Transitions in the  $Tl_2Ru_2O_{7-y}$  Pyrochlore.* Journal of Solid State Chemistry, 1998. **140**(2): p. 182-193.
20. S. A. Grigera, R.S.P., A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, A. P. Mackenzie, *Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in the Metallic Ruthenate  $Sr_3Ru_2O_7$ .* Science, 2001. **294**(5541): p. 329-332.
21. Blundell, S.J., et al., *Magnetism and orbitally driven spin-singlet states in Ru oxides: A muon-spin rotation study.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2008. **77**(9): p. 094424-6.
22. Kailash M. Mogare, K.F., Wilhelm Klein and Martin Jansen, *Syntheses and Crystal Structures of Two Sodium Ruthenates:  $Na_2RuO_4$  and  $Na_2RuO_3$ .* Z. Anorg. Allg. Chem., 2004. **630**: p. 547-552.
23. Masahiro Shikano, R.K.K., Martin Ahrens, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, and Jacques Darriet, *Synthesis and Characterization of a Magnetic Semiconductor  $Na_2RuO_4$  Containing One-Dimensional Chains of  $Ru^{6+}$ .* Inorganic Chemistry, 2004. **43**(1): p. 5-7.
24. Anderson, P.W., *The Resonating Valence Bond State in  $La_2CuO_4$  and Superconductivity.* Science, 1987. **235**(4793): p. 1196-1198.
25. Abhay N. Pasupathy, et al., *Electronic Origin of the Inhomogeneous Pairing Interaction in the High- $T_c$  Superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ .* Science, 2008. **320**.
26. Monthoux, P. and G.G. Lonzarich, *p-wave and d-wave superconductivity in quasi-two-dimensional metals.* Physical Review B, 1999. **59**(22): p. 14598.
27. Monthoux, P. and G.G. Lonzarich, *Magnetically mediated superconductivity in quasi-two and three dimensions.* Physical Review B, 2001. **63**(5): p. 054529.
28. Arita, R., K. Kuroki, and H. Aoki, *Spin-fluctuation exchange study of superconductivity in two- and three-dimensional single-band Hubbard models.* Physical Review B, 1999. **60**(21): p. 14585.
29. Hanawa, M., et al., *Superconductivity at 1 K in  $Cd_2Re_2O_7$ .* Physical Review Letters, 2001. **87**(18): p. 187001.
30. Yonezawa, S., et al., *New Pyrochlore Oxide Superconductor  $RbOs_2O_6$ .* J. Phys. Soc. Jpn., 2004. **73**(4).
31. Hiroi, Z., S. Yonezawa, and Y. Muraoka, *Unprecedented Superconductivity in beta-Pyrochlore Osmate  $KOs_2O_6$ .* J. Phys. Soc. Jpn., 2004. **73**.
32. Saniz, R. and A.J. Freeman, *Pressure effects on the electronic properties and superconductivity of the beta -pyrochlore oxides:  $AOs_2O_6$  ( $A=Na,K,Rb,Cs$ ).* Physical Review B, 2005. **72**(2): p. 024522.
33. M. A. Subramanian, et al., *Colossal Magnetoresistance Without  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore  $Tl_2Mn_2O_7$*  Science, 1996. **273**: p. 81.
34. J. Snyder, J.S.S., R. J. Cava, P. Schiffer, *How 'spin ice' freezes.* Nature, 2001. **413**(6851): p. 48-51.
35. I. Mirebeau, I.N.G., P. Cadavez-Peres, S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, *Pressure-induced crystallization of a spin liquid.* Nature, 2002. **420**(6911): p. 54-57.
36. Ramirez, A.P., *Geometric frustration: Magic moments.* Nature, 2003. **421**(6922): p. 483-483.
37. P. Khalifah, K.D.N., R. Jin, Z. Q. Mao, Y. Liu, Q. Huang, X. P. A. Gao, A. P. Ramirez, R. J. Cava, *Non-Fermi-liquid behaviour in  $La_4Ru_6O_{19}$ .* Nature, 2001. **411**(6838): p. 669-671.

38. J. S. Lee, Y.S.L., K. W. Kim, T. W. Noh, Jaejun Yu, T. Takeda, R.Kanno, *Temperature-dependent self-doping effects on the metal-insulator transition of  $Tl_2Ru_2O_7$* . Physical Review B, 2001. **64**(16): p. 165108.
39. M. J. Harris, S.T.B., D. F. McMorrow, T. Zeiske, K. W. Godfrey, *Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $Ho_2Ti_2O_7$* . Physical Review Letters, 1997. **79**(13): p. 2554.
40. M. J. Harris, S.T.B., P. C. W. Holdsworth, J. D. M. Champion, *Liquid-Gas Critical Behavior in a Frustrated Pyrochlore Ferromagnet*. Physical Review Letters, 1998. **81**(20): p. 4496.
41. J. S. Gardner, B.D.G., S. H. Lee, C. Broholm, N.P. Raju, J. E. Greedan, *Glassy Statics and Dynamics in the Chemically Ordered Pyrochlore Antiferromagnet  $Y_2Mo_2O_7$* . Physical Review Letters, 1999. **83**(1): p. 211.
42. R.Siddharthan, B.S.S., A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, S. Rosenkranz, *Ising Pyrochlore Magnets: Low-Temperature Properties, "Ice Rules," and Beyond*. Physical Review Letters, 1999. **83**(9): p. 1854.
43. Goodenough, J.B., *Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites*. Reports on Progress in Physics, 2004(11): p. 1915.
44. S. Yoshii, K.M., M. Sato, *Metal insulator transition of  $R_{2-x}Ca_xRu_2O_7$  ( $R = Y, Sm$ )*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001. **62**: p. 129-134.
45. Zhu, W.J., S.T. Ting, and P.H. Hor, *Synthesis and Characterization of Ruthenium Pyrochlore Oxides  $La_{2-x}Cd_xRu_2O_{7-y}$* . JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 1997. **129**(2): p. 308-311.
46. Taira, N., M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Synthesis and characterization of pyrochlore-type solid solutions  $Y_{2-x}La_xRu_2O_7$* . Materials Research Bulletin, 2003. **38**(4): p. 657-662.
47. Yamamoto, T., et al., *Crystal Structure and Metal-Semiconductor Transition of the  $Bi_{2-x}Ln_xRu_2O_7$  Pyrochlores ( $Ln = Pr-Lu$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **109**(2): p. 372-383.
48. Kobayashi, H., et al., *Synthesis, Crystal Structure, and Electrical Properties of the Pyrochlores  $Pb_{2-x}Ln_xRu_2O_{7-y}$  ( $Ln = Nd, Gd$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **114**(1): p. 15-23.
49. Kanno, R., et al., *Crystal Structure and Electrical Properties of the Pyrochlore Ruthenate  $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$* . Journal of Solid State Chemistry, 1993. **102**(1): p. 106-114.
50. Haas, M.K., et al., *Robust paramagnetism in  $Bi_{2-x}M_xRu_2O_7$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) pyrochlore*. Physical Review B, 2002. **66**(9): p. 094429.
51. B. D. Culliti, S.R.S., *Elements of X-Ray diffraction*. 3rd ed ed. 2001, Upper Saddle River, NJ. : Prentice Hall, Cop.
52. Young, R.A., *The Rietveld Method* 1993: International Union of Crystallography, Oxford University Press.
53. McCusker, L.B., et al., *Rietveld refinement guidelines*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**(1): p. 36-50.
54. Juan Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
55. Lutterotti, L., *Maud - Materials Analysis Using Diffraction*. 1997-2008
56. Cyrille Boudias and D. Monceau, *CaRIne Crystallography*. 1989-2005.
57. T. Hatakeyama, Z.L., *Handbook of thermal analysis*. 1998, New York: Wiley.
58. Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis : techniques and applications*. 1998, London: Chapman and Hall.
59. M. D. Judd, M.I.P., *Differential thermal analysis : a guide to the technique and its applications* 1977, London: Heyden.
60. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis - Principles, Applications and Problems*. 1995, Glasgow: Chapman & Hall.

61. Gordon, S., *Differential Thermal Analysis*. Chemical Education 1963. **40**: p. A087
62. E. L Charsley, S.B.W., *Thermal analysis: techniques and applications*. 1999, New York: Wiley.
63. Mohn, P., *Magnetism in the solid state* Solid-state sciences. Vol. 134. 2006, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
64. Crawford, F.H., *Heat, thermodynamics and statistical physics*. 1963: Harcourt, Brace.
65. Reif, F., *Fundamentals of statistical and thermal physics* 1965, New York McGraw-Hill.
66. Miglierini, M. and D. Petridis, *Mössbauer spectroscopy in materials science* 1999: Kluwer Academic Publishers.
67. Subramanian, M.A., G. Aravamudan, and G.V. Subba Rao, *Oxide pyrochlores -- A review*. Progress in Solid State Chemistry, 1983. **15**(2): p. 55-143.
68. McCauley, R.A., *Structural characteristics of pyrochlore formation*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(1): p. 290-294.
69. Demazeau, G., et al., *Stabilization of unusual electronic configurations of transition elements in elongated six-coordinated oxygen sites of a  $K_2NiF_4$  structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1984. **54**(3): p. 389-399.
70. James E. Huheey, E.A.K., R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity. Fourth edition*. 1993, New York: Harper Collins College.
71. Kennedy, B.J. and T. Vogt, *Structural and Bonding Trends in Ruthenium Pyrochlores*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **126**(2): p. 261-270.
72. Greedan, J.E., *Geometrically frustrated magnetic materials*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(1): p. 37-53.
73. Martínez, B., et al., *Magnetic transition in highly frustrated  $SrCr_8Ga_4O_{19}$ : The archetypal kagome-acute system*. Physical Review B, 1994. **50**(21): p. 15779.
74. Obradors, X., et al., *Magnetic frustration and lattice dimensionality in  $SrCr_8Ga_4O_{19}$* . Solid State Communications, 1988. **65**(3): p. 189-192.
75. Greedan, J.E., *Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 444-455.
76. Harris, M.J., et al., *Magnetic structure of the spin-liquid state in a frustrated pyrochlore*. Physical Review Letters, 1994. **73**(1): p. 189.
77. van Duijn, J., et al., *From cooperative paramagnetism to Neel order in  $Y_2Ru_2O_7$ : Neutron scattering measurements*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2008. **77**(2): p. 020405-4.
78. Reimers, J.N., A.J. Berlinsky, and A.C. Shi, *Mean-field approach to magnetic ordering in highly frustrated pyrochlores*. Physical Review B, 1991. **43**(1): p. 865.
79. Moessner, R. and J.T. Chalker, *Properties of a Classical Spin Liquid: The Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnet*. Physical Review Letters, 1998. **80**(13): p. 2929.
80. Moessner, R. and J.T. Chalker, *Low-temperature properties of classical geometrically frustrated antiferromagnets*. Physical Review B, 1998. **58**(18): p. 12049.
81. Reimers, J.N., *Absence of long-range order in a three-dimensional geometrically frustrated antiferromagnet*. Physical Review B, 1992. **45**(13): p. 7287.
82. Kazuyuki Matsuhira, Y.H., Kenichi Tenya, Hiroshi Amitsuka, Toshiro Sakakibara *Low-Temperature Magnetic Properties of Pyrochlore Stannates*. J. Phys. Soc. Jpn, 2002. **73**: p. 1576.
83. Kao, Y.-J., et al., *Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$* . Physical Review B, 2003. **68**(17): p. 172407.
84. Sakakibara, T., et al., *Observation of a Liquid-Gas-Type Transition in the Pyrochlore Spin Ice Compound  $Dy_2Ti_2O_7$  in a Magnetic Field*. Physical Review Letters, 2003. **90**(20): p. 207205.
85. S. Yoshida, K.N., K. Wada, *Ordered Phase of Dipolar Spin Ice under [110] Magnetic Field*. J. Phys. Soc. Jpn. , 2004. **73** p. 1619.

86. Matsuhira, K., et al., *Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 2000(40): p. L649.
87. den Hertog, B.C. and M.J.P. Gingras, *Dipolar Interactions and Origin of Spin Ice in Ising Pyrochlore Magnets*. Physical Review Letters, 2000. **84**(15): p. 3430.
88. Isakov, S.V., R. Moessner, and S.L. Sondhi, *Why Spin Ice Obeys the Ice Rules*. Physical Review Letters, 2005. **95**(21): p. 217201.
89. Martien, D., *Introduction to: AC Susceptibility*, Quantum Design, CORPORATE HEADQUARTERS.
90. Mott, N., *Review Lecture: Metal-Insulator Transitions*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1982. **382**(1782): p. 1-24.
91. N.F. Mott, E.A.D., *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*. 1979, Oxford: Clarendon Press.
92. Mott, N.F., *Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems*. J. Phys. C: Solid State Phys., 1975. **8**: p. L49.
93. B. I. Shklovskii, A.L.E., *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. 1984, Berlin: Springer-Verlag.
94. Hinatsu, Y., et al., *Structures and magnetic properties of rare earth rhenium oxides  $\text{Ln}_3\text{ReO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Dy}$ )*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **374**(1-2): p. 79-83.
95. VLECK, J.V., *THE THEORY OF ELECTRIC AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITIES*, ed. R.H.F.A.P. KAPITZA. 1932, OXFORD: CLARENDON. 404.
96. Matveev, A.T., et al., *Thermal stability of  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GdCu}_2\text{O}_{8-y}$ ,  $\text{RuO}_2$* . Physica C: Superconductivity, 2004. **407**(3-4): p. 139-146.
97. Banerjee, A., R. Prasad, and V. Venugopal, *Thermodynamic properties of the ternary oxides in the  $\text{Eu-Ru-O}$  system by using solid-state electrochemical cells*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **11**(2): p. 291-295.
98. Matveev, A.T., et al., *Decomposition of  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  phase under high-temperature treatment*. Physica C: Superconductivity, 2004. **403**(4): p. 231-239.
99. Lin, C.T., et al., *Single crystals of  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-y}$* . Physica C: Superconductivity, 2001. **364-365**: p. 373-375.
100. Terrell A. Vanderah, I.L. Michael, and W. Lufaso, *An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005. **2005**(14): p. 2895-2901.
101. Denton, A.R. and N.W. Ashcroft, *Vegard's law*. Physical Review A, 1991. **43**(6): p. 3161.
102. Taira, N., M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Magnetic properties of ruthenium pyrochlores  $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{rare earth}$ )*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**.
103. Thomas P. Papageorgiou, L.B., and Hans F. Braun, *SQUID magnetometry of superconducting samples: The case of  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$* . arXiv:cond-mat, 2002. **0211410v2**.
104. T. P. Papageorgiou, L.B., and H. F. Braun, *Possible Pitfalls in SQUID Magnetometry of Superconducting Samples: The Case of  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$* . Journal of Low Temperature Physics, 2003. **131**.
105. Kmiec, R., et al., *Investigation of the magnetic properties of  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  by  $^{99}\text{Ru}$  Mossbauer spectroscopy*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2006. **74**(10): p. 104425-9.
106. J.Kennedy, B., *Structure Refinement of  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  by Neutron Powder Diffraction*. Acta Crystallographica Section C, 1995. **51**(5): p. 790-792.

107. Dasgupta, P., et al., *Low-temperature measurements of magnetic susceptibility and specific heat of  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  --An XY pyrochlore*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. **68**(3): p. 347-354.
108. Chattopadhyay, A.N., et al., *A study on crystal field effect and single ion anisotropy in pyrochlore europium titanate ( $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ )*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **384**(1-2): p. 6-11.
109. Berdowski, P.A.M. and G. Blasse, *Luminescence and energy transfer in a highly symmetrical system:  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Journal of Solid State Chemistry, 1986. **62**(3): p. 317-327.
110. Blasse, G. and J. Van Keulen, *Luminescence properties of  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$* . Chemical Physics Letters, 1986. **124**(6): p. 534-537.
111. Srivastava, A.M., *Chemical bonding and crystal field splitting of the  $\text{Eu}^{3+} 7F_1$  level in the pyrochlores  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ;  $\text{B} = \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ )*. Optical Materials, 2008. **In Press**.
112. Yosida, K., *Theory of Magnetism*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
113. Selwood, P.W., *Magnetochemistry 2nd ed.* 1970, New York: Interscience.
114. Nobuyuki Taira, M.W.a.Y.H., *Magnetic susceptibility and specific heat studies on heavy rare earth ruthenate pyrochlores  $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} \sim \text{Gd}-\text{Yb}$ )*. Materials Chemistry, 2002. **12**: p. 1475-1479.
115. Ito, M., et al., *Nature of spin freezing transition of geometrically frustrated pyrochlore system  $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $\text{R}=\text{rare earth elements and Y}$ )*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001. **62**(1-2): p. 337-341.
116. Wiebe, C.R., et al., *Magnetic Ordering in the Spin-Ice Candidate  $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$* . Physical Review Letters, 2004. **93**(7): p. 076403.
117. Bansal, C., et al., *Structure and magnetic properties of the pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ : A possible dipolar spin ice system*. Physical Review B, 2002. **66**(5): p. 052406.
118. Mydosh, J.A., *Spin Glasses*. 1993, London: Taylor & Francis.
119. Wang, Y.T., et al., *Unusual diamagnetic response in  $\text{PrAlNiCuFe}$  metallic glass*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(14): p. 2881-2883.
120. Brühwiler, M., et al., *Superconductivity in the geometrically frustrated pyrochlore  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$* . Physical Review B, 2004. **70**(2): p. 020503.
121. Zenji Hiroi, et al., *Specific Heat of the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide Superconductors  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  and  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$* . J. Phys. Soc. Jpn., 2005. **74**.
122. Cao, G., et al., *Magnetic ordering and enhanced electronic heat capacity in insulating  $\text{L}_2\text{RuO}_5$  ( $\text{L}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Tb}$ )*. Physical Review B, 2001. **63**(14): p. 144427.
123. Chien, C.L. and A.W. Sleight, *Mossbauer effect studies of europium pyrochlores*. Physical Review B, 1978. **18**(5): p. 2031.
124. Deeney, F.A., J.A. Delaney, and V.P. Ruddy, *Isomer shifts in trivalent compounds of europium*. Physics Letters A, 1967. **25**(5): p. 370-371.
125. Stadnik, Z., G. Stroink, and T. Arakawa, *Quadrupole interactions at europium sites in  $\text{Eu}_3\text{V}_2\text{O}_7$  and  $\text{Eu}_2\text{VO}_4$* . Hyperfine Interactions, 1991. **68**(1): p. 209-212.
126. Berkooz, O., *Isomer shifts of  $^{151}\text{Eu}$  in divalent europium compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(7): p. 1763-1767.
127. Kennedy, B.J., B.A. Hunter, and C.J. Howard, *Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides*. Journal of Solid State Chemistry, 1997. **130**(1): p. 58-65.
128. P A Cox , R.G.E., J B Goodenough , A Hamnett , C C Naish *The metal-to-semiconductor transition in ternary ruthenium (IV) oxides: a study by electron spectroscopy*. Journal of Physics C: Solid State Physics 1983. **16**(32).
129. T Taniguchi , T. Munenaka, and H. Sato, *Spin glass behavior in metallic pyrochlore ruthenate  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$*  J. Phys.: Conf. Ser. , 2009. **145** (1).

130. Munenaka, T. and H. Sato, *A Novel Pyrochlore Ruthenate:  $Ca_2Ru_2O_7$* . J. Phys. Soc. Jpn., 2006. **75**(10).
131. Imada, M., A. Fujimori, and Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*. Reviews of Modern Physics, 1998. **70**(4): p. 1039.
132. J. B. Goodenough, A. Hamnett, and D. Tells, *Localization and metal-Insulator Transition*. 1985, New York: Plenum.
133. Felner, I., et al.,  *$CaRuO_3$  is not a paramagnetic material*. Physical Review B, 2000. **62**(17): p. 11332.
134. Hiroi, Z., et al., *Second Phase Transition in Pyrochlore Oxide  $Cd_2Re_2O_7$* . J. Phys. Soc. Jpn., 2002. **71**(7).
135. Okamoto, J., et al., *Evolution of the electronic structure across the filling-control and bandwidth-control metal-insulator transitions in pyrochlore-type Ru oxides*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2006. **73**(3): p. 035127-6.

## Anexo I. Sistema de medidas de resistividad

En este anexo describimos brevemente el trabajo realizado, durante la primera etapa del doctorado, dedicado a la recuperación de un sistema de medidas de resistividad. Dicho sistema se encontraba en desuso, debido a problemas técnicos, en el laboratorio de medidas de transporte del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

El objetivo fundamental de este anexo es servir como guía para los usuarios de este sistema de medidas, recuperado por el Dr. Raiden Cobas y automatizado por la autora de este trabajo de tesis.

El sistema fue diseñado para llevar a cabo medidas de resistencia, usando el método estándar de las cuatro puntas, en el rango de temperatura entre 12 K y 330 K. Se le aplica una corriente alterna a la muestra a través de una fuente de corriente y luego la lectura del voltaje (resistencia) se obtiene a través de un amplificador *lock-in* modelo SR530 de *Stanford Research Systems*, con una precisión de nanovolts. Un diodo se encuentra cerca de la muestra y esta conectado a un controlador de temperatura digital modelo 9650 de *Scientific Instruments*, obteniéndose una precisión en la medida de la temperatura de 0.1K. La interface se realiza a través de una GPIB modelo PCI-488.2 1M de *Keithley*, que se encuentra conectada en serie con los equipos de medida.

La bomba mecánica de *Edwards* modelo RV8 realiza un vacío de hasta  $10^{-3}$  torr en el criostato de dos etapas de *APD Cryogenics* modelo 22, donde se coloca la muestra. Este criostato se encuentra acoplado a un compresor de helio de circuito cerrado, de *Cryogenics* modelo 8200, que opera hasta 5 K.

El procedimiento para realizar las medidas de resistividad en función de la temperatura consta de 4 etapas fundamentalmente: montaje de la muestra, control del vacío, iniciación de equipos de medida y compilación del programa RvsT.pas.

La muestra es colocada en el interior del criostato de acuerdo a la Fig. 93(a). Antes es necesario limpiar cuidadosamente el portamuestra con el objetivo de evitar la contaminación o desfavorecer el contacto térmico entre la muestra y el sensor de temperatura. Una película de material aislante eléctrico (buen conductor térmico) se debe colocar debajo de la muestra, cubierto por una capa fina de pasta termo-conductora para favorecer más el contacto térmico de la muestra con la superficie. Se deben implantar 4 contactos, de hilos de plata con 0,127 mm de diámetro, usando tinta conductora de plata. Los dos contactos exteriores deben ser ligados a los

conductores de corriente y los otros dos a los conductores utilizados para medir el voltaje. Una vez obtenidos contactos eléctricos de buena calidad es necesario cerrar el sistema con la cámara dentro de la cual es hecho el vacío, para garantizar la homogeneidad de la temperatura durante la medida. En este punto es indispensable el cuidado con la limpieza en la manipulación de la cámara evitando dejar marcas oleosas de las manos, además de garantizar el sello absoluto del sistema.

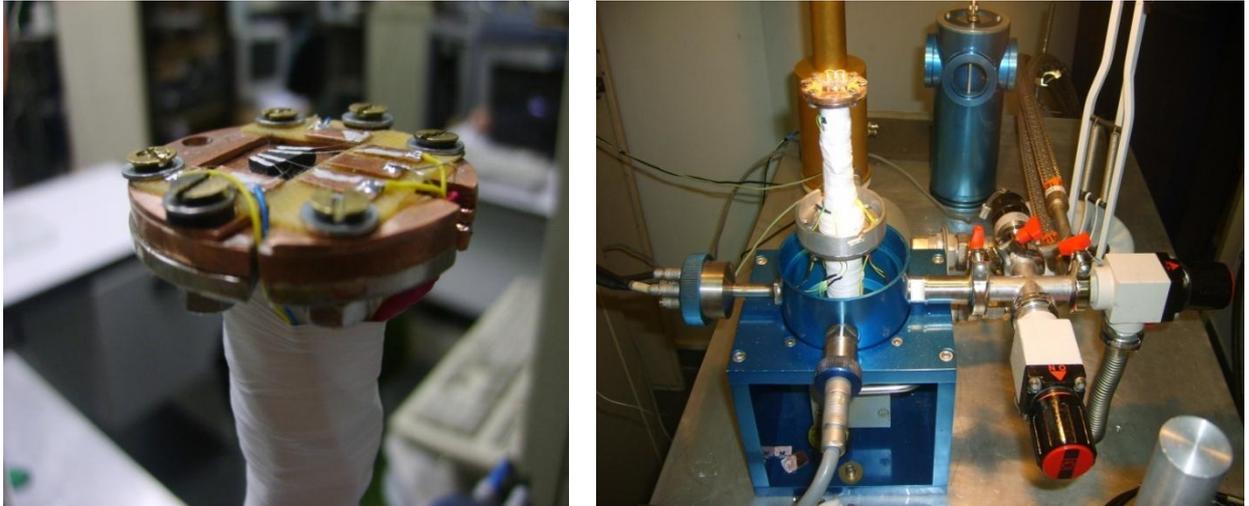


Fig. 93 (a) Muestra con los cuatro contactos de plata, colocada sobre el portamuestra. (b) Criostato de dos etapas acoplado con sistema de llaves al refrigerador de Helio y la bomba de vacío.

La bomba mecánica es accionada en este momento. Al mismo tiempo es preciso certificarse que las mangueras, que conectan el sistema de vacío al criostato, estén debidamente instaladas y selladas para poder abrir la llave de comunicación entre ellos (ver Fig. 93(b)). Luego de alcanzar un vacío de  $10^{-3}$  torr, procedemos a la refrigeración Del sistema encendiendo el compresor de He que debe estar debidamente conectado al criostato; además de enfriado con agua, a través del sistema de circulación de agua fría del laboratorio, para garantizar un adecuado desempeño durante su funcionamiento.

Mientras se enfría la muestra se verifican las conexiones entre los equipos: (a) el amplificador y el controlador de temperatura deben estar conectados correctamente en la entrada de la GPIB, (b) la fuente de corriente alterna conectada en la entrada de corriente de la muestra y enviando señal para la entrada de referencia del amplificador, (c) el amplificador *lock-in* conectado a la salida de voltaje de la muestra, (d) el controlador de temperatura conectado al sensor de temperatura situado en el portamuestra. Una vez que tenemos seguridad de que las conexiones están correctas, pueden ser encendidos los equipos incluyendo el computador. Existen dos características que confirman el buen funcionamiento del sistema hasta este momento: (a) en el

controlador de temperatura debe aparecer automáticamente la temperatura de la muestra, (b) en el amplificador *lock-in*, debe aparecer la medida de voltaje y las propiedades de la señal que está siendo medida (frecuencia y fase).

En este momento estamos en condiciones de comenzar la medida de resistividad. En el computador debemos compilar la plataforma Turbo Pascal y correr el programa *RvsT.pas* que estará encargado de concluir la medida.



El programa desarrollado realiza la comunicación con los equipos de una forma interactiva y gerencia la adquisición de los datos. Es de operación simple por el usuario y varios datos experimentales pueden ser adquiridos simultáneamente con una alta velocidad. Todos los datos son almacenados en archivos de texto para posterior visualización y manipulación. El lenguaje de programación usado es el Turbo Pascal. Los algoritmos fueron diseñados de manera que puedan ser comprendidos y modificados por usuarios futuros, proporcionándoles una gran flexibilidad en la planificación y ejecución de sus experimentos.

