

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 Eu^{3+} por Ca^{2+} , lo cual genera huecos en las bandas t_{2g} del rutenio y la sustitución parcial de Ru^{4+} por 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).

Abstract

In this thesis work was made a great effort for develop preparation vias to obtain ceramics samples with pyrochlore structure and composition $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Using the method of solid-state reaction we were able to obtain polycrystalline samples of high quality.

The results have two point of interest: we have shown that the compound $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ shows an anomalous behavior with respect to the entire rare earth series, which have partnered with a possible exchange interaction established between ruthenium ions and the europium ions. An analysis about the influence of the 7F_1 europium excited state on material properties was performed. So we've characterized the compound by high resolution X-ray diffraction, transport measurements, dc and ac susceptibility, Mössbauer and specific heat measures. We have proposed a quantitative model of the chemical bonds structure based on molecular orbital theory and was made a theoretical study of the electronic structure of compound (studies of electronic density of states).

On the other hand, we have induced in the compound $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ the transition to the metallic state through two ways: i) the substitution of Eu^{3+} by Ca^{2+} resulting in hole creation in the t_{2g} bands of ruthenium, and ii) the partial substitution of Ru^{4+} by Re^{4+} in the position B, which increases the orbital overlap. In the first case there is also some structural distortion, caused by the difference of the ionic radius in the position A. Such distortion does not exist in the second case since the ionic radius of the ions B is almost identical. This facilitates the analysis between the structure and the physical properties of this new series. First, was determined how much we can be obtain the metallic state coexisting with a ferromagnetic order, because in the border between this two states we should expect to occur a significant magnetoresistance. The greatest interest of the ruthenium oxides that we decided to investigate is that both the magnetic order and metallic conduction are originate in the t_{2g} levels of ruthenium, unlike the manganite in which magnetism and metallic conduction occurs in different bands (t_{2g} and e_g , respectively).