

“Una contribución a la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de magneto-transporte en perovskitas de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Gd; M= Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0.50$)”

Carlos José Rey Cabezudo

Tesis Doctoral UDC / Año 2017

Directora: María Antonia Señarís Rodríguez

Programa de doctorado en Química Ambiental y Fundamental

Facultad de Ciencias, Departamento de Química



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



Una contribución a la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de magneto-transporte en perovskitas de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln: La, Pr, Nd, Gd; M: Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0.50$)

Tesis doctoral presentada por

Carlos José Rey Cabezudo

para optar al grado de doctor en Química
por la Universidade da Coruña

Programa Oficial de Doctorado en Química Ambiental y Fundamental

Directora:

Dra. M^a Antonia Señarís Rodríguez

A Coruña, Junio de 2017

M^a Antonia Señarís R.

Directora

Doctorando



Dra. Dña. **M^a ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**, Catedrática de Universidad perteneciente al Area de Química Inorgánica de la Universidade da Coruña,

HACE CONSTAR:

Que la presente memoria titulada “Una contribución a la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de magneto-transporte en perovskitas de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Gd; M: Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0.50$)” ha sido realizada bajo su dirección, por el Graduado en Química D. **Carlos José Rey Cabezudo**, en el Area de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química y, habiendo sido concluida, autoriza su presentación para optar al Grado de Doctor en Química.

A Coruña, a 22 de junio de 2017.

Fdo: M^a Antonia Señarís Rodríguez

A mis hijos

AGRADECIMIENTOS

Antes de nada quiero hacer un breve resumen de cómo acabé realizando este trabajo.

Todo empezó en el año 1987, ese año surgió en mi una inquietud que poco a poco aumentaría, eran las ganas de profundizar en el mundo de la *Química*. Fue gracias a un joven profesor de Física y Química llamado Luis Freire, el cual en esa época de bachillerato me hizo ver esta asignatura de una forma distinta, ya no era aburrida y tediosa, comenzaba a descubrir el por qué de los experimentos que hacía con el quimicefa a los 11 años y que habían provocado más de un disgusto a mi madre.

Esa inquietud se avivó aun más en el año 1992, cuando por casualidad y caprichos del destino comencé mis estudios universitarios, ya que mi verdadera vocación era la carrera militar. Durante cinco años estudié los diferentes campos que abarca esta ciencia, pero no fue hasta el último curso de la carrera, en 1997, cuando conocí y me adentré en un nuevo campo para mí que me provocaba una curiosidad fuera de lo normal; y en el cual convergen tres carreras, la *Química*, la *Física* y la *Ingeniería de Materiales*, era la ciencia del Estado Sólido.

El motivo fue un fenómeno asombroso conocido como *superconductividad*, del cual supe ya en el año 1992 pero no fue hasta el último curso de la carrera, cuando lo estudié más profundamente, introduciéndome definitivamente en el mundo del Estado Sólido con la ayuda de una joven profesora conocida por Tona recién llegada a la Universidad da Coruña.

En ese año 1997, una vez finalizada la carrera entré a formar parte del grupo de investigación dirigido por dicha profesora, la Cat. Dña. M^a Antonia Señarís Rodríguez, la cual guió mis primeros pasos en la *Ciencia de los Materiales* y me dió a conocer un nuevo fenómeno no menos asombroso que la

superconductividad, la *magnetorresistencia*, y con ello empecé a investigar en el interesante mundo de las *cobaltitas*. Corría el año 1998, y los primeros estudios realizados sobre dichos materiales dieron como resultado la presentación de mi tesis de licenciatura. Pero eso era sólo el principio, seguí profundizando en el tema durante años posteriores dando lugar finalmente a la presente tesis doctoral, la cual hubiese sido irrealizable sin el apoyo, sin las enseñanzas y sin la ayuda inestimable de mi directora de tesis, dejándome una huella imborrable y a la que estaré eternamente agradecido por todo lo que ha significado en mi vida académica.

Debo expresar también mi agradecimiento a los *Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SXIAIN)* de la *Universidad de La Coruña*, por su apoyo técnico; y en especial a José Mahía por sus consejos, por su compañerismo y sobretodo por su simpatía. Y también como no a Bernardo, un biólogo que me ayudó a profundizar en el maravilloso mundo microscópico.

Agradecer al Cat. D. José Rivas Rey, director del departamento de Física Aplicada de la *Universidad de Santiago de Compostela*, su colaboración sin la que no sería posible la realización de esta tesis. Al Cat. D. Jorge Mira Pérez por su compañerismo y colaboración durante estos años. Al profesor D. Alfonso Fondado, sin el cual no hubiera sido posible la realización de las medidas magnéticas y de transporte. A Luis Hueso por su amabilidad, consejos y ayuda. Y como no, a Albert, el cual amenizó los lluviosos días santiagueses que pasé junto a mi eterno e inseparable compañero de tesis, mi querido VSM.

Al equipo de investigación del que formo parte, han pasado muchos años y muchos compañeros pero no puedo dejar de nombrar y agradecer a mis primeros acompañantes en esta etapa, a Suqui por toda su ayuda y simpatía; a M^a Paz, la visión física del grupo, la cual me enseñó y ayudó en mis primeras medidas eléctricas, siempre una gran compañera, de la que aprendí mucho y nunca olvidaré; a Manolo un químico físico muy material, buen compañero en los primeros

cursos de carrera hasta que emigró a Santiago, pero como no podía ser de otra forma un par de años después regresó y caminamos juntos durante los primeros años de esta aventura, y al que le deseo mucha suerte en su vida universitaria como profesor; también debo mencionar a las últimas compañeras con las que coincidí allá por el año 2001 antes de comenzar mi andadura laboral, Bea y Ada buenas compañeras y que siempre rebosaban alegría. Y como no, ya unos años más tarde a Susana por su simpatía y sus clases intensivas en refinamiento Rietveld. Y a la pareja Breo-Claudia que muy pronto serán un trío y que les deseo lo mejor en esa nueva etapa que pronto empezarán.

Al Dr. D. Antonio Suárez Bueres exdirector del Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la *Universidad de La Coruña*, por su ayuda y colaboración en todo momento; y a todos los catedráticos y profesores que integran dicho área en la actualidad: Andrés, Maite, Jotas, Marga, Alberto, Fernando, Dini, David y Platas.

Finalmente quiero agradecer a mi familia todo el apoyo que me han dado durante estos años que no han sido pocos, sobretodo a mis padres pues fueron los que desde un principio me animaron a realizar este trabajo. A mis hermanos, María, Alfonso y Mónica que me han soportado durante esta etapa y como no, a Paula y sus padres, que han estado incondicionalmente siempre a mi lado, apoyándome y animándome en todo momento.

Y no quiero dejar de nombrar a dos criaturas que ahora mismo son el centro de mi vida, mis hijos Victoria y Oliver, los cuales siempre tengo presente.

A todos ellos y muchos más que no he nombrado pero que están ahí siempre, muchas gracias.

Resumen:

Esta Tesis Doctoral se centra en la preparación mediante diversos métodos de "química suave" de óxidos mixtos de cobalto, de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Ca, Ba, Sr}$; $0 \leq x \leq 0.50$), con estructura perovskita, en su caracterización estructural y morfológica, y en la búsqueda y estudio sistemático en estos óxidos de propiedades de magneto-transporte interesantes, tales como la magnetorresistencia. Con tal fin se estudia la influencia que ejercen determinados factores sobre las propiedades de estos compuestos, en especial la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} y de los cationes metálicos divalentes M^{+2} , así como el grado de dopaje (x) y el tamaño de partícula en muestras policristalinas de estos materiales.

Resumo:

Esta Tese Doutoral centrarse na preparación por varios métodos de "química suave" de óxidos mixtos de cobalto, de fórmula xeral $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Ca, Ba, Sr}$; $0 \leq x \leq 0.50$), con estrutura perovskita, na súa caracterización estrutural e morfolóxica, e búsqueda e estudo sistemático nestos óxidos de propiedades de magneto-transporte interesantes, tales como a magnetorresistencia. Para este fin estudiase a influencia que exercen certos factores sobre as propiedades destes compostos, en especial a natureza dos ions lantánidos Ln^{+3} e dos cations metálicos divalentes M^{+2} , así coma o grao de dopaxe (x) e o tamaño de partícula en mostras policristalinas destes materiais.

Abstract:

This Doctoral Thesis focuses on the preparation by various methods of "soft chemistry" of several series of Cobalt mixed oxides with general formula $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Ca, Ba, Sr}$; $0 \leq x \leq 0.50$) and perovskite structure; in their structural and morphological characterization; and in the systematic search and study in these oxides of interesting magneto-transport properties, such as magnetoresistance. For this purpose the influence of a number of factors on the properties of these compounds is studied, in particular the nature of the lanthanide ions Ln^{3+} and the divalent metal cations M^{2+} , the degree of doping (x) and the particle size of the polycrystalline samples.

Prefacio

La presente Tesis Doctoral se centra en la preparación mediante diversos métodos de "química suave" de distintas series de óxidos mixtos de cobalto de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 0.50$) con estructura perovskita, en su caracterización estructural y morfológica, y en el estudio de sus propiedades de magneto-transporte. Y en el análisis de la influencia que ejercen determinados factores sobre las propiedades de magneto-transporte de dichos compuestos, en particular: la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} y de los cationes metálicos divalentes M^{+2} , el grado de dopaje (x) y el tamaño de partícula de muestras policristalinas.

Con este fin sintetizamos y estudiamos un total de 40 miembros, correspondientes a las siguientes series de perovskitas de cobalto:

- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)
- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)
- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)
- Serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)
- Serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$)
- Serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)

Para presentar las principales contribuciones de este trabajo hemos optado por la modalidad de Tesis por compendio de artículos de investigación, estructurando la memoria en los seis capítulos que detallamos a continuación:

Un primer capítulo en el que hacemos una introducción, empezando por una presentación general de los óxidos mixtos con estructura perovskita en la que comentamos sus antecedentes, su estructura cristalina, su estructura electrónica, sus propiedades y aplicaciones, así como sus métodos de obtención. Seguidamente presentamos los antecedentes que hay sobre las perovskitas de cobalto, compuestos en los que se centra la presente Tesis Doctoral, comentando también su estructura

crystalina, su contenido en oxígeno, sus propiedades magnéticas y eléctricas, magnetorresistencia y sus métodos de síntesis. Para finalizar este primer capítulo introductorio presentamos una justificación razonada de la unidad de esta Tesis Doctoral, así como de su coherencia temática y metodológica.

En el segundo capítulo definimos los objetivos que pretendemos alcanzar con este trabajo.

Posteriormente en el tercer capítulo presentamos los artículos de investigación que recogen la investigación realizada. Se trata de cinco artículos de investigación elaborados y publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR) durante el período en el que he estado matriculado en el programa Oficial de Doctorado de Química Ambiental y Fundamental de la Universidade da Coruña (UDC).

Las referencias completas correspondientes a cada uno de dichos artículos de investigación son las siguientes:

1. M. P. Breijo, C. Rey, S. Castro, M. Sánchez, M.A. Señarís-Rodríguez, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas. **“MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$ PEROVSKITES MATERIALS PREPARED BY LOW-TEMPERATURE SYNTHETIC ROUTES”**
IONICS
Vol. 4, Pág. 267-274, año 1998, ISSN: 0947-7047
2. M. A. Señarís-Rodríguez, M. P. Breijo, S. Castro, C. Rey, M. Sánchez, R. D. Sánchez, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas. **“PECULIARITIES IN THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$, (Ln: La, Nd, Pr; M= Ca, Sr, Ba)”**
INTERNATIONAL JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS
Vol. 1, Pág. 281-287, Año 1999, ISSN: 1466-6049
3. A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, C. Rey, M. P. Breijo and M. A. Señarís-Rodríguez, **“ROLE OF THE RARE-EARTH ON THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES”**
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS
Vol. 87, Pág. 5612-5614, Año 2000, ISSN: 0021-8979
4. A. Fondado, M. P. Breijo, C. Rey-Cabezudo, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, J. Rivas, M. A. Senarís-Rodríguez, **“SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, MAGNETISM AND TRANSPORT PTROPERTIES OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES”**
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS
Vol. 323-324, Pág. 444-447, Año 2001, ISSN: 0925-8388

5. C. Rey-Cabezudo, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas and M. A. Señarís-Rodríguez.
“**MAGNETOTRANSPORT IN $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 < x \leq 0.30$) PEROVSKITES**”
CHEMISTRY OF MATERIALS
Vol. 14, nº 2, Pág. 493-498, Año 2002, ISSN: 0897-4756

En el cuarto capítulo exponemos una discusión general y conjunta sobre todos los resultados obtenidos, para posteriormente en el quinto capítulo presentar las conclusiones finales del presente trabajo.

Finalmente, el sexto y último capítulo recoge la bibliografía consultada.

En los anexos se relacionan el resto de publicaciones científicas realizadas durante el periodo de doctorado, así como todas las contribuciones a congresos.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL A ÓXIDOS MIXTOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	
1.1.1. Antecedentes y motivación.	3
1.1.2. Estructura cristalina de perovskitas oxídicas.	7
1.1.3. Estructura electrónica, propiedades y aplicaciones.	14
1.1.4. Métodos de obtención de perovskitas oxídicas.	19
1.2 ANTECEDENTES SOBRE PEROVSKITAS DE COBALTO	
1.2.1. Estructura cristalina y contenido en oxígeno.	24
1.2.2. Propiedades magnéticas y eléctricas.	28
1.2.3. Magnetorresistencia.	38
1.2.4. Métodos de obtención.	39
1.3 JUSTIFICACIÓN RAZONADA DE LA UNIDAD, COHERENCIA TEMÁTICA Y METODOLÓGICA DE ESTA TESIS DOCTORAL	
1.3.1 Unidad y coherencia temática	40
1.3.2 Coherencia metodológica	44
1.3.2.1.Preparación de las muestras	
1.3.2.2.Estudio de la estabilidad térmica y contenido en oxígeno	
1.3.2.3.Caracterización estructural y morfológica de los materiales	
1.3.2.4.Estudio de las propiedades magnéticas	
1.3.2.5.Estudio de las propiedades de transporte	
2. OBJETIVOS	67
3. COMPENDIO DE ARTICULOS DE INVESTIGACIÓN	
3.1 MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES MATERIALS (Ln= La, Nd, Gd) PREPARED BY LOW-TEMPERATURE SYNTHETIC ROUTES.....	73
• Introduction	
• Experimental Descriptions	

<ul style="list-style-type: none"> • Results and Discussion • Conclusions 	
3.2 PECULIARITIES IN THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$, (Ln: La, Nd, Pr; M= Ca, Sr, Ba)	87
<ul style="list-style-type: none"> • Introduction • Experimental • Results <ul style="list-style-type: none"> - Sample characterization - Magnetic results - Electrical properties • Discussion 	
3.3 ROLE OF THE RARE-EARTH ON THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITE	101
<ul style="list-style-type: none"> • Introduction • Experimental details • Results • Discussion 	
3.4 SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, MAGNETISM AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES.....	107
<ul style="list-style-type: none"> • Introduction • Experimental • Results and discussion <ul style="list-style-type: none"> - Sample characterization - Magnetic properties - Transport properties 	
3.5 MAGNETOTRANSPORT IN $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.30$) PEROVSKITES	115
<ul style="list-style-type: none"> • Introduction • Experimental section • Results <ul style="list-style-type: none"> - Sample characterization - Magnetic properties 	

- Transport properties

- Discussion
- Conclusions

4. DISCUSIÓN GENERAL	125
5. CONCLUSIONES	145
6. BIBLIOGRAFÍA	151
Anexo I : Otras publicaciones científicas	157
Anexo II : Comunicaciones a congresos	161

1. INTRODUCCIÓN

La ciencia de hoy en día es la tecnología del mañana.

Edward Teller

1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL A OXIDOS MIXTOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

1.1.1 Antecedentes y motivación

La estructura cristalina tipo perovskita, que es la más abundante del reino mineral, se da en la mayoría de los óxidos mixtos de fórmula general ABO_3 .

Mientras que una determinada estructura cristalina se asocia generalmente con una propiedad física específica, las perovskitas cubren toda una gama de propiedades diferentes.

Así, desde el punto de vista de las propiedades eléctricas se pueden obtener desde perovskitas aislantes hasta semiconductoras, materiales metálicos, superconductores de alta temperatura, conductores iónicos, etc.¹

Dentro del apartado de las propiedades magnéticas en esta familia de compuestos aparecen materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos, materiales con paramagnetismo de Pauli, etc.²

Estos óxidos constituyen la materia prima de una industria electrocerámica que mueve más de 20.000 millones de dólares anuales.³

Las perovskitas también se aplican con mucho éxito en diferentes campos de catálisis, cubriendo un amplio espectro de reacciones.⁴

Las principales razones por las que las perovskitas presentan esta gran versatilidad son:

- Una gama muy amplia de compuestos. El 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica son estables en la estructura de perovskita en forma de óxido, existiendo la posibilidad de sintetizar perovskitas multicomponentes por sustituciones parciales y de hacer variar sus propiedades en función de la composición de las mismas.
- Capacidad de estabilizar estados de oxidación de metales de transición poco usuales. Estos estados pueden estar presentes en el sólido simultáneamente.
- Elevada movilidad de oxígeno, conservando una estructura cristalina estable.

El número de óxidos mixtos con estructura perovskita, de fórmula ABO_3 (B= elemento de transición) es muy elevado¹. Además, las perovskitas oxídicas juegan un papel muy importante desde el punto de vista tecnológico. Una de las grandes ventajas que presentan es la gran diversidad de propiedades eléctricas y magnéticas en función de quienes sean los cationes A y B. Así algunos de sus miembros son ferroeléctricos ($BaTiO_3$, $LiNbO_3$), otros antiferroeléctricos ($NaNbO_3$), piezoeléctricos ($PbTiO_3$, $PbZrO_3$), ferromagnéticos ($LaCo_{0.2}Mn_{0.8}O_3$), antiferromagnéticos ($GdFeO_3$, $LaFeO_3$), otros multiferroicos ($BiFeO_3$), etc. Además, por supuesto de otro tipo de propiedades tales como catalíticas, ópticas, mecánicas, etc.

Desde que estos compuestos empezaron a estudiarse en los años 50⁵ han sido objeto de numerosas investigaciones, como queda reflejado en la abundante bibliografía que existe sobre ellos. No obstante, están lejos de ser conocidos totalmente. Así, diferentes resultados e interpretaciones acerca de sus propiedades eléctricas y magnéticas necesitan ser revisadas y actualizadas; multitud de problemas fundamentales relacionados tanto con su estructura electrónica como con su comportamiento siguen sin comprenderse. Además, numerosos aspectos quedan pendientes de exploración, tal y como quedó patente al descubrirse el fenómeno de Superconductividad de Alta Temperatura (SCAT) en 1986 en un óxido de cobre con una estructura relacionada con la perovskita⁶; en 1993, la Magnetorresistencia Colosal (CMR) en óxidos de manganeso⁷; en 2000, Constantes Dieléctrica Gigantes⁸ (CCD) en perovskitas dobles de cobre y titanio ($CaCu_3Ti_4O_{12}$), a partir de 2007 propiedades multiferroicas⁹ en sistemas tales como $BiFeO_3$ ó a partir de 2009 propiedades fotovoltaicas en perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas ($CH_3NH_3PbI_3$) que están revolucionado el sector de la energía solar¹⁰.

Y es en este contexto de búsqueda de propiedades interesantes en perovskitas es en el que se ha enmarcado este trabajo de investigación.

Se denomina magnetorresistencia (MR) al fenómeno por el que se observa una variación en la resistencia de un material como respuesta a la aplicación de un campo magnético. Se define en función de la resistividad de referencia, como:

$$MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

. Según sea el sentido de la variación podemos hablar de magnetorresistencia positiva en caso que un aumento del campo magnético provoque un aumento de la resistencia del material y magnetorresistencia negativa en caso contrario.

En 1988 se encontró que algunas superredes magnéticas (p. ej. Fe-Cr) presentaban valores muy elevados de magnetorresistencia (magnetorresistencia gigante (GMR)¹¹ y se generó una intensa actividad en este campo, debido a las potenciales aplicaciones del fenómeno: fabricación de sensores magnetorresistivos (que sustituirían a las típicas cabezas inductivas), mejoras en la grabación magnética al existir la capacidad de lectura en discos de ultra-alta densidad, etc.¹². Así, poco después se encontraba GMR en otros sistemas multicapas¹³. Posteriormente, en 1992 se amplió el panorama al encontrarse que materiales granulares, en los que granos ferromagnéticos se encuentran dispersos en una matriz metálica no magnética, p. ej. Fe-Cu¹⁴, también presentaban GMR y desde un punto de vista tecnológico, estos materiales ofrecían grandes ventajas frente a las multicapas debido a su fácil fabricación.

En 1993 se produjo un salto cualitativo importante, al descubrirse GMR en óxidos de manganeso con estructura perovskita de fórmula $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La, tierra rara; A = cationes divalentes) para determinadas composiciones en las que estos materiales son ferromagnéticos y presentan una transición metal-aislante en la temperatura de Curie (T_c)¹⁵. Cerca de dicha temperatura de ordenamiento ferromagnético (T_c) es donde estos materiales presentan magnetorresistencia y su magnitud es muy superior a la encontrada en los materiales de las primeras generaciones (del orden de 10^6 % a altos campos (a 8 T)), por lo que el fenómeno pasó a llamarse “colosal” (CMR). No obstante presentaban limitaciones tales como la temperatura a la que aparecía dicha propiedad y los altos campos magnéticos requeridos¹⁶⁻²⁰.

Desde el punto de vista tecnológico estas perovskitas magnetorresistivas son potencialmente muy interesantes. La aplicación industrial más directa sería el desarrollo de sensores magnéticos para la industria eléctrica (contadores estáticos de energía eléctrica, detectores de fallos en las líneas eléctricas, etc.), pero otras posibilidades igualmente interesantes serían la utilización de materiales CMR en memorias RAM magnetorresistivas, en cabezas lectoras, en detectores de campo magnético, y además podrían ser usados en conjunción con imanes permanentes para la implementación de

desensores de posición en muchas aplicaciones, especialmente en la industria del automóvil.

El interés que despertaba este fenómeno y la necesidad de optimizarlo incrementaron notablemente las investigaciones no sólo sobre las perovskitas de manganeso sino también sobre óxidos mixtos de otros elementos de transición que presentan esta estructura y que pueden ser buenos candidatos para presentar tal comportamiento.

En este contexto los óxidos de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$, tierras raras; $\text{M} = \text{Sr}$, Ca , Ba , etc) son compuestos especialmente atractivos ya que, de modo similar a lo que ocurre en el sistema $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, mientras que los materiales sin dopar LnCoO_3 son aislantes y muestran interacciones antiferromagnéticas²¹, al sustituir parcialmente Ln^{+3} por cationes divalentes los materiales evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético²². Además, la complejidad adicional de transiciones de espín activadas térmicamente en los iones cobalto repercuten notable y singularmente sobre sus propiedades eléctricas y magnéticas²³.

Dichas propiedades son consecuencia de una estructura electrónica compleja y heterogénea²³. Así, se sabe que al dopar el LaCoO_3 con cationes Sr^{+2} en posiciones A se produce una segregación de fases a nivel electrónico apareciendo regiones ricas en huecos (que son metálicas y ferromagnéticas) y una matriz pobre en huecos (similar al compuesto madre LaCoO_3). Dependiendo del tamaño de los clusters ferromagnéticos, de su contenido en huecos -que a su vez depende del grado de dopaje de las muestras-, del grado y tipo de interacciones que establezcan entre sí y con la matriz aparecen comportamientos magnéticos de vidrios de espín, clusters de espín, ferromagnetismo, etc. y propiedades semiconductoras, metálicas, transiciones metal-aislante, etc.²⁴⁻²⁵.

En el año 1996 se descubrieron efectos magnetorresistivos (MR) en dichas perovskitas de cobalto, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ cerca de la transición metal-aislante²⁶, si bien, de magnitud inferior al presentado por las perovskitas de manganeso, siendo de todos modos éste un terreno poco estudiado.

A la vista de este panorama, y teniendo en cuenta la experiencia previa del grupo de investigación al que me incorporé como Doctorando en la síntesis, caracterización y estudio de propiedades de óxidos mixtos con estructura perovskita y relacionadas, me planteé como proyecto de Tesis Doctoral la investigación más a fondo de las propiedades de magneto-transporte de distintas series de perovskitas de cobalto

$\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$. Aparte del posible descubrimiento de valores de MR elevados, mi otro objetivo fundamental era contribuir a aumentar el número de miembros de distintas series de perovskitas de cobalto y comprender sus propiedades tomando como base materiales perfectamente caracterizados desde el punto de vista químico, estructural y microestructural.

1.1.2 Estructura cristalina de perovskitas oxídicas^{1,2,27}

Las perovskitas constituyen una familia de compuestos de estructura cristalina similar a la del mineral del mismo nombre, CaTiO_3 . Las perovskitas más abundantes son óxidos con estequiometría ABO_3 , donde A es un catión de gran tamaño y B es otro catión más pequeño, que son a las que aquí nos referiremos.

La estructura ideal de perovskita oxídica consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de iones O y A, en proporción 3:1 (capas AO_3), con los iones B ocupando la cuarta parte de los intersticios octaédricos no adyacentes a los cationes A. La celdilla unidad cúbica, perteneciente al grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, se muestra en la figura 1.1. Convencionalmente, el origen se suele centrar en los iones B, como vemos en figura 1.a, que ocupan los vértices del cubo, estando el ión A en el centro y los iones oxígeno en el punto medio de las aristas. Puede observarse que el ión B está hexacoordinado y el ión A doceacoordinado por los iones oxígeno. El esqueleto de la estructura está formado, de esta manera, por octaedros que comparten vértices con los iones A en los huecos cubooctaédricos. En la figura 1.b, en la que se muestra la celdilla unidad centrada en los iones A, se distingue el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los octaedros $[\text{BO}_6]$.

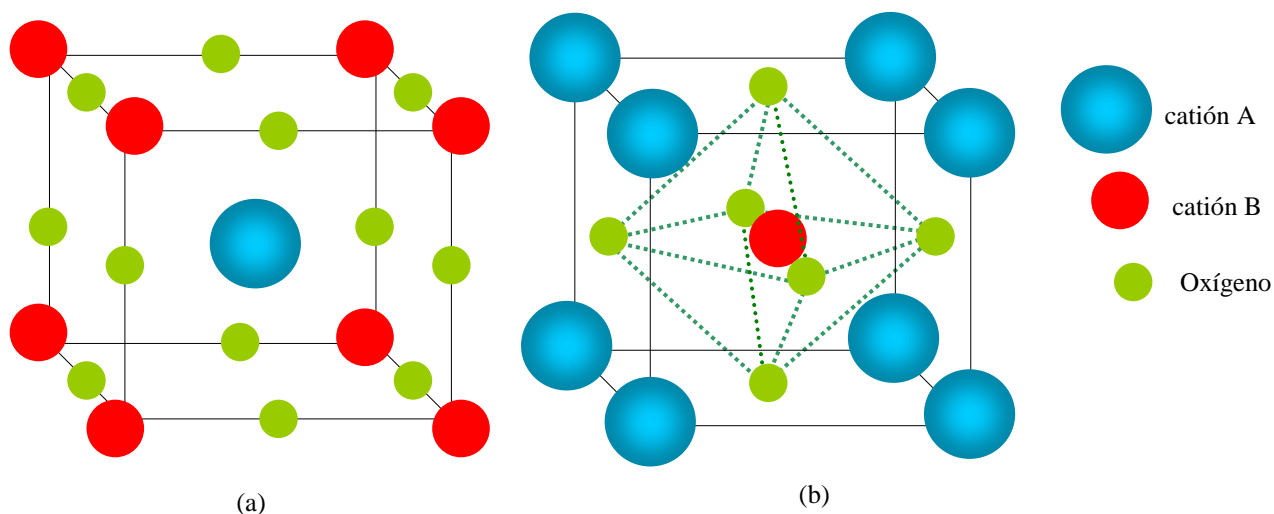


Fig. 1.1. Estructura ideal de la perovskita (ABO_3).

La estructura está formada por grupos octaédricos [BO₆], muy estables, lo que permite una descripción poliédrica de la red tridimensional como un conjunto de octaedros [BO₆] enlazados por los vértices y entre los que quedan cavidades cubooctaédricas que son ocupadas por los cationes grandes A, como podemos ver en la figura 1.2.

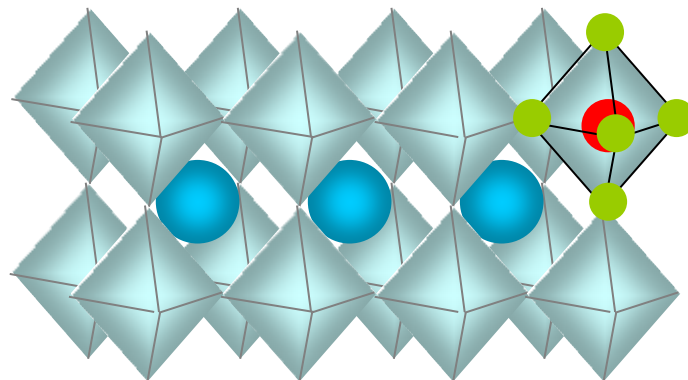


Fig. 1.2. Red de octaedros en la estructura perovskita.

La estabilidad de la estructura perovskita proviene, fundamentalmente, de la energía electrostática de Madelung debida a los cationes B situados en los huecos octaédricos, y viene determinada por la tendencia de este ión hacia una coordinación octaédrica y una carga iónica fuerte. El segundo requisito de estabilidad es que el catión A, que ocupa los huecos cubooctaédricos, tenga un tamaño grande.

De esta manera, los límites inferiores de los radios catiónicos son $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ y $r_B > 0.51 \text{ \AA}$. Si el radio de B es menor, este catión no alcanza la distancia óptima de separación con respecto al oxígeno, por lo que los octaedros no son estables y la estructura, en el caso de un óxido sencillo, se estabilizaría mediante una coordinación menor.

De la geometría de la estructura se deduce que en la estructura “ideal” la relación entre los radios de los iones A, B y O²⁻ es la siguiente:

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

En la práctica la estructura perovskita o sus variantes ligeramente distorsionadas se encuentran para iones que no obedecen esta relación exactamente, lo que se expresó con un “factor de tolerancia” (t) que Goldschmidt introdujo en la ecuación anterior, quedando:

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

Si $t=1$ estamos ante la estructura perovskita cúbica ideal ($a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$) (fig. 1.1). En el intervalo $0.75 < t < 1.0$ la estructura perovskita también es estable, si bien su simetría aparece reducida siendo las distorsiones romboédrica y ortorrómbica las más comunes y mejor caracterizadas. Así, en el intervalo $0.9 < t < 1.0$ tiene lugar una ligera elongación de la celdilla cúbica a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, pasando la celdilla a ser romboédrica con parámetros reticulares $a_R \approx 5.4 \text{ \AA}$ y $\alpha_R \approx 60.8^\circ$ (ver fig. 1.3).

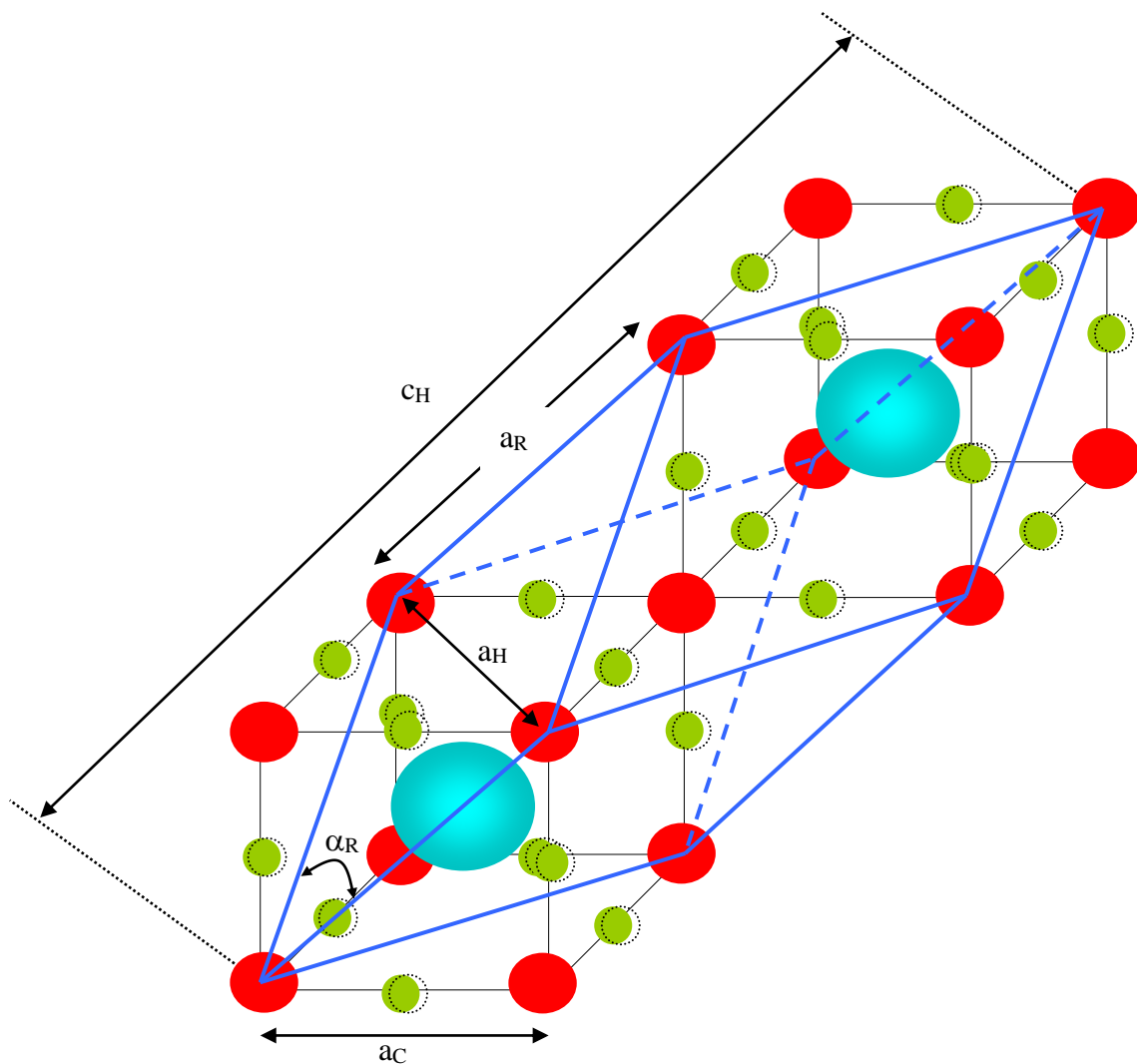


Fig. 1.3. Estructura perovskita con una distorsión romboédrica.

Para valores de t en el rango $0.75 < t < 0.9$ se produce un giro cooperativo de los octaedros dando lugar a una simetría ortorrómbica y parámetros reticulares $\approx \sqrt{2} a_c \times \approx \sqrt{2} a_c \times \approx 2a_c$ (fig. 1.4 y fig. 1.5.b) Si t es menor de 0.75, la estructura estable ya no es la perovskita sino la ilmenita (FeTiO_3).

Finalmente para valores de t mayores que 1.0, resultan estables las perovskitas de simetría hexagonal.

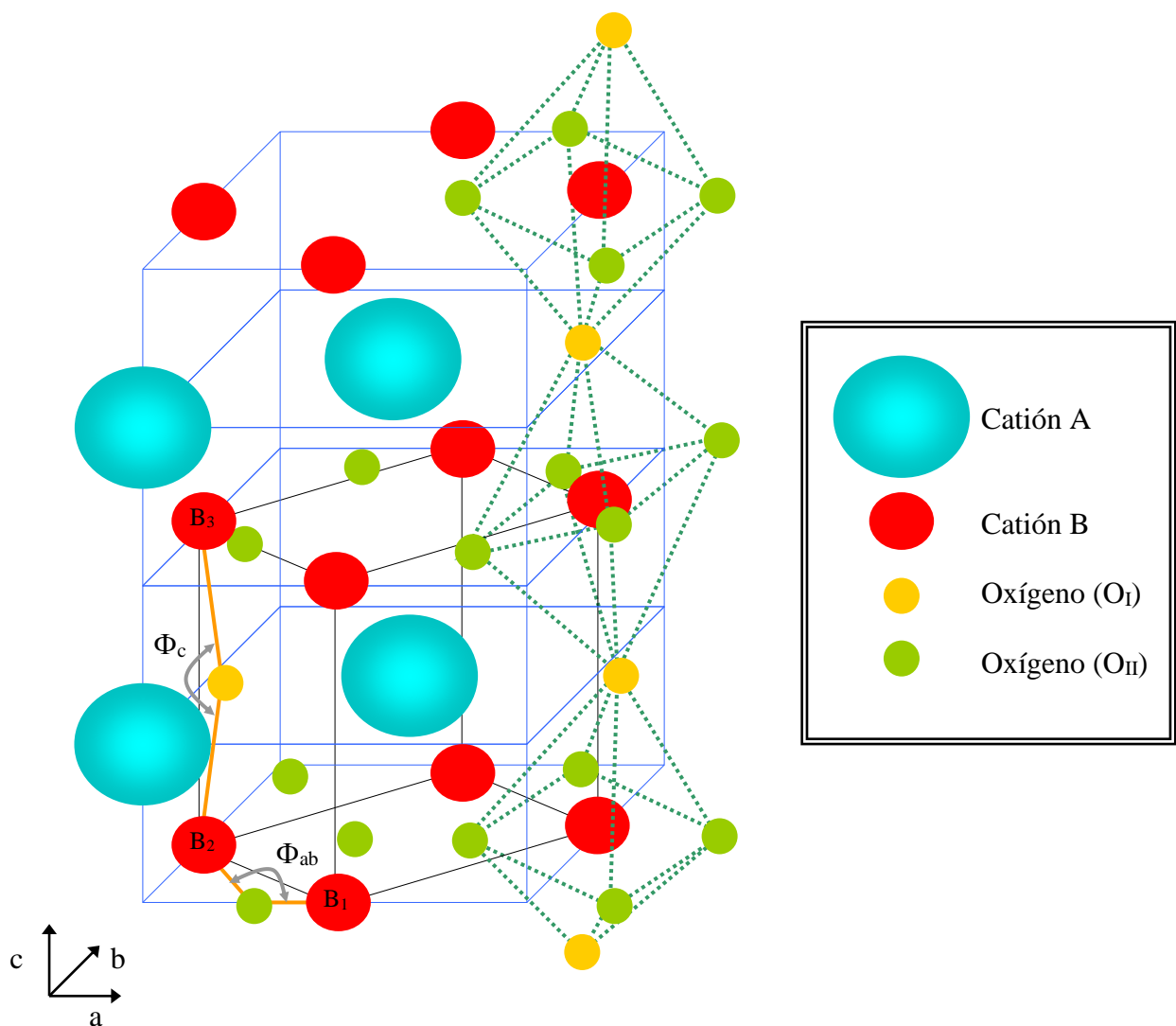


Fig. 1.4. Estructura perovskita con una distorsión ortorrómbica.

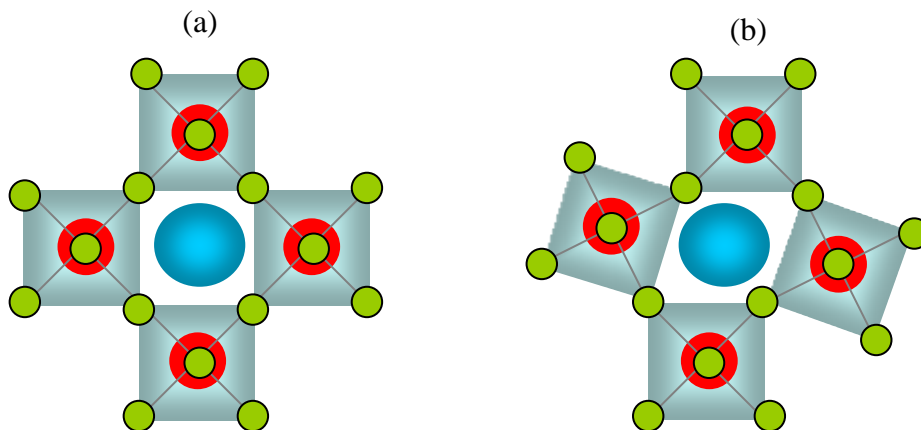


Fig. 1.5. Vista superior de los octaedros en la estructura perovskita cúbica (a) y en la estructura perovskita con distorsión ortorrómbica (b).

Otro factor que introduce desviaciones de la estructura cúbica ideal ABO_3 , es la no-estequiometría, debidas a vacantes catiónicas en A y/o en B, o también por una deficiencia o exceso de oxígeno.

La deficiencia catiónica en las posiciones A se produce fácilmente, dado que el esqueleto estructural de octaedros $[BO_6]$ permanece inalterado. Ejemplo de este tipo lo constituyen los bronce de wolframio A_xWO_3 ($0 < x < 1$) y también el $Cu_{0.5}TaO_3$, el cual cristaliza en una estructura perovskita pseudocúbica.

La deficiencia catiónica en las posiciones B no está energéticamente favorecida, y únicamente se da cuando los cationes A y el oxígeno (capas AO_3) se estructuran en un empaquetamiento hexagonal compacto, lo que da lugar a octaedros BO_6 que comparten caras. Los empaquetamientos cúbicos y hexagonales intercrecen dando lugar a politipos diferentes según su proporción y ordenamiento.

Además las perovskitas pueden perder y sustituir parte del oxígeno estructural, que migra al ambiente, dando lugar a la formación de vacantes. Las vacantes pueden distribuirse al azar (defectos puntuales), agruparse a pequeña escala, o constituir esquemas ordenados que conducen a sólidos con defectos extensos o a fases en las que hay superestructuras o intercrecimiento de la estructura base con dichas superestructuras. Como ejemplos de compuestos con deficiencia aniónica podemos destacar el $SrTiO_{2.5}$, $SrVO_{2.5}$ y $CaFeO_{2.5}$ ²⁸.

El exceso del anión, mucho menos común, puede ser debido a vacantes de catión o a la aparición de estructuras nuevas relacionadas con la perovskita, como es el caso de la familia $A_nB_nO_{3n+2}$. Ejemplos importantes de esta familia lo constituyen el $Ca_2Nb_2O_7$ y el $La_2Ti_2O_7$, que son los miembros $n = 4$ de la serie.²⁸

Se da también no-estequiometría por intercrecimiento no ordenado de fases de diferente composición con estructura tipo perovskita o relacionadas.

Además, la estructura perovskita muestra una gran versatilidad, ya que la sustitución parcial de los cationes A y/o B por otros A' y/o B' de la misma valencia (sustitución isovalente) o de distinta valencia (sustitución heterovalente), como $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$, origina materiales con propiedades diferentes al compuesto madre, variando éstas con el grado de sustitución catiónica. En este caso, los átomos de distinta naturaleza que ocupan las posiciones A ó B de la estructura, dependiendo de la diferencia entre sus tamaños y cargas formales, se pueden distribuir al azar formando una solución sólida, u ordenar formando superestructuras.

1.1.3 Estructura electrónica, propiedades y aplicaciones de óxidos mixtos con estructura perovskita

En el marco de la Ciencia del Estado Sólido resulta especialmente interesante la gran riqueza y variedad de propiedades eléctricas y magnéticas que se encuentra en esta familia de compuestos de fórmula ABO_3 (B= elemento de transición).

Así aparecen, entre otros:

- *Materiales metálicos con paramagnetismo de Pauli.*

Un ejemplo es el $LaNiO_3$.²

- *Materiales metálicos y ferromagnéticos.*

Un ejemplo de perovskita perteneciente a esta categoría es el $SrRuO_3$.²

- *Materiales aislantes y antiferromagnéticos.*

Un ejemplo de perovskita aislante y antiferromagnética es el $LaMnO_3$.²

- *Materiales aislantes y ferromagnéticos.*

Un ejemplo de perovskitas con estas características es el $BiMnO_3$.²

Además de los comportamientos anteriores, que son bien conocidos y están perfectamente caracterizados, recientemente se han encontrado en algunas perovskitas otros tipos de comportamientos magnéticos que son más habituales en sólidos inhomogéneos, desordenados y amorfos. Entre ellos, se encuentran los comportamientos de vidrio de espín y de superparamagnetismo.

El primero de estos comportamientos lo presenta, por ejemplo, la perovskita $Sr(Fe_{0.5}Ru_{0.5})O_3$.²⁹ Por otra parte, se ha encontrado que la perovskita $La_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ presenta comportamiento superparamagnético.²⁴

Finalmente, en este brevísimo repaso a las propiedades de los óxidos con estructura perovskita, también es interesante señalar que desde el punto de vista eléctrico existen compuestos que exhiben transiciones metal-aislante en función de la temperatura: mientras que para unos determinados intervalos de temperatura sus electrones se encuentran localizados, en otros presentan carácter itinerante. Un ejemplo de ello lo encontramos en las perovskitas $LnCoO_3$ ² de las que hablaremos más adelante.

Toda esta diversidad de propiedades eléctricas y magnéticas exhibida por los óxidos mixtos con estructura perovskita (de los que los ejemplos anteriores son una pequeña muestra) es consecuencia directa de las características de su estructura electrónica, que ha sido profusamente estudiada y brillantemente racionalizada por el Prof. J. B. Goodenough.^{2, 31, 32}

En este contexto los diagramas de energía monoeléctricos que ha propuesto este autor para estos compuestos resultan muy reveladores^{2, 31, 32}:

Los orbitales de valencia s y p_σ del oxígeno y s y p del metal forman una banda de valencia (σ + π) que está separada por una zanja de energía relativamente grande de una banda σ* antienlazante de alta energía, como se indica esquemáticamente en la figura 1.6, referida al esqueleto BO₃ y en la que cada orbital aniónico representa en realidad a tres idénticos a él.

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

La inclusión de los átomos A, que compiten con los B por los orbitales de simetría π del oxígeno, simplemente estabiliza la banda enlazante π, desestabiliza los niveles t_{2g}*, y añade más niveles de energía a las bandas σ* vacías.

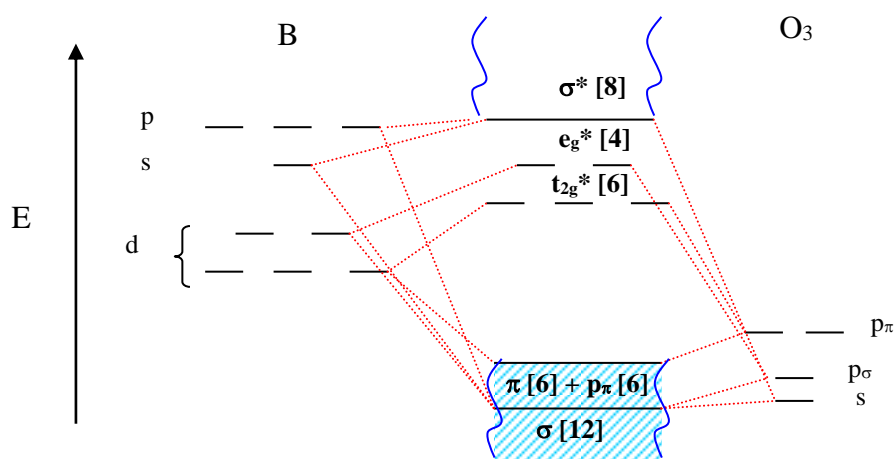


Fig. 1.6. Diagrama de orbitales moleculares del esqueleto BO₃ (figura tomada de la ref. 2).

Al colocar adecuadamente los correspondientes electrones del sistema en estos niveles de energía resulta que, mientras que las bandas $\sigma + \pi$ están completamente llenas y la banda σ^* completamente vacía, los niveles t_{2g}^* y e_g^* quedan parcialmente ocupados por un número n de electrones igual a la configuración d^n de B que se deduciría de su estado de oxidación formal en el compuesto.

Estos niveles, parcialmente ocupados, van a ser por tanto responsables de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Y aunque en la figura 6 mostramos dichos niveles como “discretos” -representando así el límite de electrones “d” localizados- la existencia de interacciones entre electrones “d” de átomos B vecinos, vía el oxígeno intermedio, puede hacer que éstos se transformen con relativa facilidad en bandas de energía y que se produzca la deslocalización de los electrones “d” con la consiguiente variación en las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

En este sentido el Prof. J. B. Goodenough ha definido unos parámetros críticos semiempíricos (b_m , b_σ , b_π) que señalan el paso de un régimen electrónico localizado a otro itinerante, que están relacionados con el grado de covalencia de los enlaces B-O, la posición de B en la tabla periódica, su número cuántico principal, su estado de oxidación, su espín, la geometría del enlace B-O-B, etc.^{2, 31, 32}

Fruto de la progresiva evolución entre ambas situaciones de electrones localizados a electrones itinerantes es la aparición de las muy variadas propiedades eléctricas y magnéticas que exhiben esta familia de compuestos², y que se resumen en la siguiente tabla 1.1.²

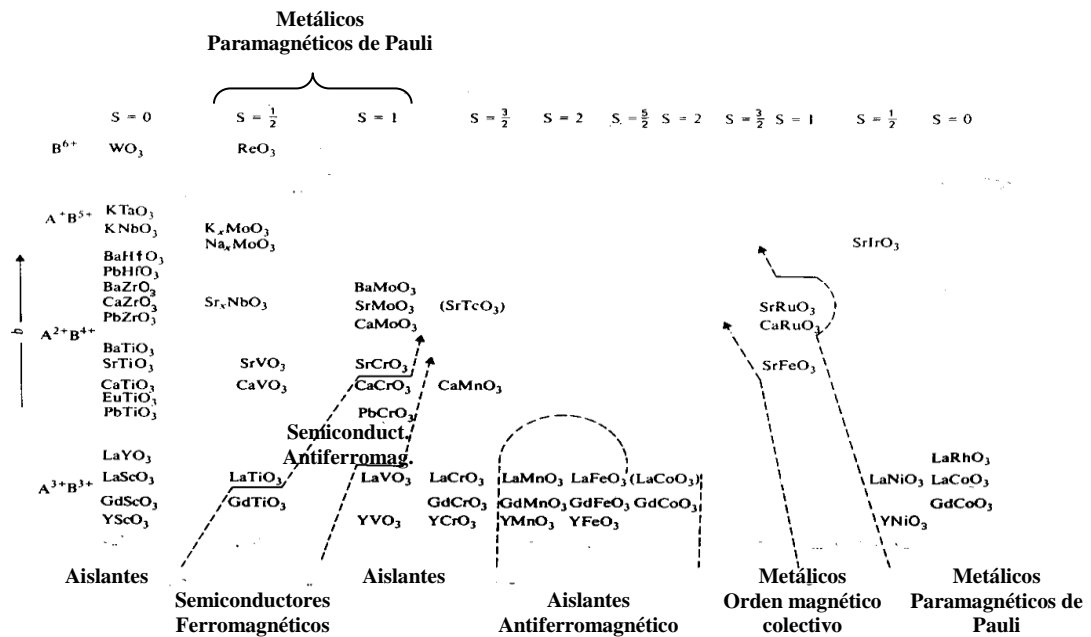


Tabla 1.1. Clasificación de los distintos tipos de perovskitas, (adaptada de la referencia 2).

En dicha tabla se han agrupado los compuestos en columnas en función de la configuración electrónica del “catión Bⁿ⁺”, y dentro de cada columna teniendo en cuenta el grado de covalencia B-O (medido como energía de transferencia b), que crece de abajo a arriba. Las líneas de puntos, correspondientes a determinados valores de parámetros críticos (b_m , b_σ , b_π), separan compuestos con distintos tipos de comportamiento.

En todas las perovskitas que se muestran en esta tabla, el “catión Bⁿ⁺” está en un único estado de oxidación formal. No obstante, mediante la sustitución parcial del “catión A^{m+}” por otro catión de valencia distinta es posible hacer que el “catión B” presente simultáneamente distintos estados de oxidación, es decir, valencia mixta, y con ello modificar marcadamente las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos en cuestión.

Un ejemplo representativo lo encontramos en la serie $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, M= catión divalente)^{2, 31} donde el manganeso está en estados de oxidación formal +3 y +4. En este sistema, mientras que el compuesto sin dopar ($x=0$) LaMnO_3 es aislante y antiferromagnético, al sustituir parcialmente el La^{3+} por cationes divalentes tales como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , los compuestos se vuelven metálicos y ferromagnéticos para ciertos grados de dopaje, $0.20 \leq x \leq 0.30$. Y no sólo eso, sino que estos dopajes inducen la aparición de otras propiedades muy interesantes, tales como la “Magnetorresistencia Colosal” (CMR)⁷ (véase más adelante, sección 1.2.3 pág. 38) que no presenta el material sin dopar. Para cantidades mayores de dopante, las propiedades de los materiales vuelven a cambiar y se convierten nuevamente en aislantes y antiferromagnéticos.

Por su parte las series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M= catión divalente), algunas de las cuales son objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, también caen dentro de esta categoría de óxidos de valencia mixta, y como se verá en la siguiente sección 1.2 (pág. 24) presentan propiedades muy interesantes y variadas en función del grado de dopaje.

Por otra parte, las perovskitas oxídicas juegan un papel muy importante desde el punto de vista tecnológico. Una de las ventajas que tienen es la gran variabilidad de sus propiedades eléctricas y magnéticas en función de los cationes A y B, tal y como acabamos de describir. Además, por supuesto de otro tipo de propiedades como pueden ser catalíticas, ópticas, mecánicas, etc.

Sus aplicaciones industriales son muchas, algunas de ellas son:

- Acelerómetros de compresión dieléctrica.
- Captosres fonográficos.
- Transductores piezoeléctricos.
- Filtros de frecuencias.
- Protectores de picos de tensión.
- Capacitores multicapa.
- Moduladores electroópticos.
- Resistores de capa gruesa.
- Electrodos refractarios.
- Soporte láser.
- Interruptores.
- Burbujas magnéticas de memoria.
- Generadores armónicos secundarios.
- Catalizadores.
- Sensores de oxígeno, celdas electroquímicas, pilas de combustible, ...

1.1.4 Métodos de obtención de perovskitas oxídicas³³⁻³⁶

Los métodos utilizados para la síntesis de estos materiales van a determinar las características de las partículas sintetizadas, tales como la homogeneidad o el tamaño de grano del producto, y éstas van a influir a su vez sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de dicho compuesto.

De estos óxidos mixtos se pueden preparar tanto monocristales como policristales. En nuestro caso se sintetizaron muestras policristalinas.

Actualmente se conocen una gran variedad de métodos de obtención de materiales policristalinos a presión ambiente, que se pueden agrupar en dos categorías :

- Método cerámico.
- Métodos de “química suave”.

Mientras que en el primero es necesario emplear temperaturas de síntesis elevadas siendo los tiempos de tratamiento térmico largos, en los segundos se emplean temperaturas de síntesis más bajas y tiempos de tratamiento más cortos.

A continuación haremos una breve descripción y comparación del método cerámico y de los métodos de química “suave” más utilizados.

- Método cerámico

Es el método más antiguo y común. Consiste en pesar los reactivos en cantidades estequiométricas, éstos pueden ser los óxidos de los cationes metálicos necesarios, carbonatos, nitratos,... Después se mezclan y muelen hasta su homogeneización, y por último se hacen repetidos tratamientos térmicos a temperaturas elevadas ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) y durante tiempos largos, hasta conseguir la formación de la fase.

La sencillez del método está en contraste con las importantes desventajas que tiene, entre ellas:

- Como se basa en reacciones sólido-sólido, aunque la formación del producto sea un proceso termodinámicamente favorable, la cinética de estas reacciones es extremadamente lenta, por lo que se necesitan emplear

temperaturas muy elevadas ($T \geq 1200^\circ\text{C}$) para aumentar la velocidad de difusión.

- Además de largos tiempos de reacción, también se requieren nuevas moliendas y recocidos, para favorecer la formación de un producto homogéneo. Esto se traduce en un importante gasto energético y en el elevado número de días que pueden ser necesarios para realizar una síntesis.
- Por otra parte los resultados a veces no son buenos, debido a la dificultad de la reacción en estado sólido de los óxidos de partida, obteniéndose normalmente mezcla de fases.

Debido a las altas temperaturas empleadas, el tamaño de grano que se obtiene por este método es relativamente mucho más grande e irregular que el obtenido por otros métodos más “suaves”.

- Métodos de “química suave”

Estos métodos se caracterizan por emplear temperaturas de síntesis más bajas que en el caso anterior, ya que previamente por vía húmeda se favorece la mezcla íntima a escala atómica de los componentes, con lo que la posterior nucleación y cristalización tienen lugar a temperaturas inferiores.

Entre los distintos métodos que pertenecen a esta categoría se pueden destacar, entre otros: el método de descomposición de nitratos, el método de coprecipitación y el método de Pechini.

a) Método de descomposición de nitratos.^{34, 36}

Éste consiste en la disolución conjunta de los reactivos de partida (óxidos, carbonatos,...) en ácido nítrico (~30 %), seguida de su posterior evaporación, para así obtener una mezcla de nitratos que descompone al ser calentada a ~500 °C. El precursor resultante contiene una mezcla homogénea de óxidos finamente divididos, mucho más

reactivos que los compuestos de partida, que conducen fácilmente a la formación del producto final al ser sometidos a tratamientos térmicos posteriores.

Siendo un método sencillo, resulta más ventajoso y eficaz que el método cerámico: con él se emplean temperaturas de síntesis más bajas y son necesarios tiempos de tratamiento más cortos para que se produzcan las reacciones sólido-sólido; además, conduce más fácilmente a la obtención de fases “puras” (no acompañadas por fases secundarias).

El tamaño de grano del producto obtenido es un poco más pequeño que en el caso anterior, pero relativamente grande respecto a otros métodos de “química suave”.

b) Método de coprecipitación.³⁷

En este método se pretende mantener la distribución homogénea de los componentes, que se logra al disolver conjuntamente los reactivos de partida, mediante la precipitación simultánea de los cationes metálicos (normalmente como carbonatos, hidroxicarbonatos u oxalatos) utilizando un agente precipitante adecuado.

Éste es un método un poco más laborioso que los anteriores. En él, una vez que se obtiene una disolución que contiene cloruros o nitratos de los cationes deseados y en la proporción adecuada, se hacen coprecipitar por adición de ácido oxálico o carbonato potásico y ajustando el pH con hidróxido amónico o potásico, o urea. A continuación el precipitado se lava, se seca y se somete a los tratamientos térmicos adecuados.

El principal inconveniente de este método es que, dado que los distintos productos de solubilidad de las diferentes sales metálicas son en general distintos, resulta difícil ajustar las condiciones para conseguir la coprecipitación completa de todos los iones metálicos. Además, puede haber pérdidas en el posterior lavado al que hay que someter al precipitado para eliminar impurezas que le acompañen; otro problema muy común es el motivado por la presencia de CO₂, proveniente de la descomposición de la parte orgánica, que conduce a la formación de carbonatos de los metales alcalinotérreos.

Puesto que las temperaturas de los tratamientos térmicos son más bajas que en el caso del método cerámico, el tamaño de grano de los productos policristalinos obtenidos es también menor que en aquel.

c) Método de Pechini.^{16-18, 38}

Por este método se forman complejos de coordinación en los que los átomos dadores de los ligandos orgánicos son los oxígenos. Otros nombres por el que es conocida este tipo de síntesis son: técnica de “liquid-mix” o técnica de solidificación de disoluciones líquidas.

Se basa en disolver los reactivos, en cantidades estequiométricas, en un medio que permita la complejación de los distintos tipos de cationes metálicos por un mismo ligando, para posteriormente proceder a la descomposición térmica de la disolución de los complejos metálicos previamente solidificada. Éstas últimas se forman a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos y sales u óxidos de los cationes necesarios.

Como ácido orgánico se pueden utilizar varios, tanto ácidos con un número pequeño de átomos de carbono (ácido fórmico, acético, oxálico,...), como ácidos orgánicos más ricos en átomos de carbono (ácido láctico, tartárico, cítrico,...).

Se añade a continuación un polialcohol para producir la policondensación entre éste y el ácido orgánico, formándose largas moléculas orgánicas que llevan coordinados los cationes metálicos. Al calentar esta disolución a temperaturas de aproximadamente entre 100-200° C se forma un residuo organometálico muy viscoso, con la misma composición catiónica y uniformidad que la disolución inicial, y al seguir calentando se obtiene finalmente una masa solidificada que posee las mismas características.

A continuación se destruye la materia orgánica por ignición, calentándolo a unos 400° C, obteniéndose un polvo muy fino y reactivo, al cual se le hacen los tratamientos térmicos necesarios para obtener finalmente la fase que nos interesa.

Este método presenta muchas ventajas frente a los anteriormente descritos:

- La descomposición del material precursor produce fases muy finamente divididas (de alrededor de varios cientos de Å), en las que se mantiene perfectamente la estequiometría y homogeneidad de la disolución de partida.
- Ese menor tamaño de partícula hace que el material precursor posea una mayor reactividad, ya que los procesos de difusión deben transcurrir a través de sólo 10-50 celdas unidad (frente a los recorridos del orden de 10.000 celdas unidad en el caso de seguir un procedimiento cerámico) y por ello están más favorecidos. De este modo se pueden utilizar temperaturas de reacción más bajas y tiempos de tratamiento más cortos.
- El tamaño de grano de los materiales policristalinos obtenidos es mucho menor que en el caso del método cerámico.

Debemos de resaltar que nos vimos obligados a utilizar en este trabajo de investigación varios métodos de síntesis para obtener un mayor número de miembros de las series estudiadas como muestras policristalinas monofásicas, ya que en varios casos con un único método de síntesis no lograbamos obtener todos los miembros de la serie.

1.2 ANTECEDENTES SOBRE PEROVSKITAS DE COBALTO

1.2.1 Estructura cristalina y contenido en oxígeno

Cuando se comenzó a realizar esta Tesis Doctoral se conocía que dentro de la familia de perovskitas LnCoO_3 se producía una evolución de su estructura cristalográfica en función del tamaño de la tierra rara ($\text{Ln} = \text{La}$, lantánidos).³⁹

Según los datos que se recogían en las fichas A.S.T.M. (de la American Society for Testing Materials) la simetría y parámetros de celda de las estructuras LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$) eran los siguientes:

Ln	Estructura	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La	Romboédrica	5.441		13.088
Pr	Cúbica	7.572		
Nd	Cúbica	7.546		
Sm	Ortorrómbica	5.285	5.352	7.492
Gd	Ortorrómbica	5.217	5.388	7.446
Dy	Ortorrómbica	5.160	5.400	7.374

No obstante, existía una gran discrepancia entre los datos recogidos en la bibliografía^{2,39-41}. Así según otros autores³⁹⁻⁴¹ la simetría cristalina y parámetros de celda de las perovskitas LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd, Pr, Gd) eran los siguientes:

Ln	Estructura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α
La	Romboédrica	5.436			60°48'
	Romboédrica	5.520			60°0'
Pr	Ortorrómbica	5.331	5.373	7.587	
	Ortorrómbica	5.339	5.351	7.576	
Nd	Tetragonal	5.345	5.345	7.560	
	Ortorrómbica	5.346	5.331	7.548	
Gd	Ortorrómbica	5.224	5.390	7.454	
	Ortorrómbica	5.228	5.404	7.436	

En cuanto a los cobaltitas dopadas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Pr}^{+3}, \text{Gd}^{+3}$) ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$) la serie de lantano era sin duda alguna la mejor y más estudiada, y en concreto para el dopante $\text{M}^{+2} = \text{Sr}^{+2}$, mientras que para las series de neodimio, praseodimio y gadolinio existían relativamente muy pocos datos en la bibliografía sobre la evolución de sus estructuras cristalinas tanto en función del metal dopante como del grado de dopaje, además de existir grandes discrepancias.

Así para los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}$) la información de la que se disponía era la siguiente:

i) Series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

En el caso de la serie dopada con estroncio se sabía que se mantiene la estructura perovskita hasta un grado de dopaje $x = 0.70$ ⁴². No obstante hay que señalar que para $x > 0.50$ los compuestos presentan una no estequiometría en oxígeno importante (por ejemplo $\delta = 0.16$ para $x = 0.70$), que crece con el grado de dopaje y hace que para $x > 0.70$ los compuestos pasen a presentar estructura brownmillerita⁴³.

Dentro de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ que presentan la estructura perovskita ($0 \leq x \leq 0.70$) se había descrito una evolución de la simetría y parámetros de celda en función del grado de dopaje. Así al aumentar la concentración de dopante disminuye la distorsión romboédrica y el sistema tiende hacia una simetría cúbica⁴⁴, de modo que aunque el grupo espacial de los compuestos con contenidos de estroncio $0 \leq x \leq 0.50$ es el romboédrico R3c, el de aquellos con $0.55 \leq x \leq 0.70$ es ya cúbico, Pm3m⁴⁵.

En cuanto al contenido de oxígeno de estos compuestos, al que ya hemos hecho una pequeña alusión más arriba refiriéndonos a los compuestos con $0.50 < x \leq 0.70$, conviene indicar que incluso los compuestos con $x \leq 0.50$ presentan una pequeña deficiencia en oxígeno a temperatura ambiente. Dicha no estequiometría aumenta con el contenido en estroncio de manera que aunque los compuestos con $x < 0.30$ son prácticamente estequiométricos, para $0.30 \leq x \leq 0.50$ se aprecia una pequeña deficiencia en oxígeno $\delta(x) \leq 0.06$ ³².

Además estos compuestos pierden fácilmente oxígeno al calentarlos a alta temperatura ($T > 293 \text{ K}$), siendo el efecto tanto más pronunciado cuanto mayor es su contenido en estroncio^{32,46}.

En las muestras con $x \leq 0.20$ el oxígeno perdido puede recuperarse si se enfrían las muestras hasta temperatura ambiente lentamente (velocidad de enfriamiento $\leq 1^\circ\text{C}/\text{min}$)³². Sin embargo, para $x > 0.25$ dicha pérdida es parcialmente irreversible e incluso enfriando lentamente aquel no consigue recuperarse totalmente³².

En cuanto a los compuestos resultantes de la sustitución parcial de lantano por calcio, se sabía que la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ -mucho menos estudiada que la anterior- presenta estructura perovskita para grados de dopaje $0 \leq x < 0.70$ ⁴⁷.

Y que los parámetros de celda de estos compuestos apenas varían en función del grado de dopaje.

En el caso de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ existían pocos datos en la bibliografía sobre las características estructurales de estos compuestos, y únicamente se conocía que el compuesto $x = 0.5$, presenta simetría cúbica, con parámetro de celda $a_c = 3.893 \text{ \AA}$, según unos autores⁴⁸ y $a_c = 5.436 \text{ \AA}$ según otros (ficha nº 32-0480 de la ASTM).

De ninguna de estas dos últimas series se disponía de datos sobre su posible no estequiometría en oxígeno al comienzo de este trabajo.

ii) Series $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

En cuanto a la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ -mucho menos estudiada que la anterior- se sabía que presenta estructura tipo perovskita para grados de dopaje $0 \leq x < 0.60$ ²² si bien algunos autores^{49,50} ampliaban dicho rango hasta $0 \leq x \leq 0.80$. Y había opiniones discrepantes en cuanto a su estructura cristalina. Así:

- Según C. N. R. Rao et al.²², presenta una estructura perovskita cúbica ($a = 5.382 \text{ \AA}$) cuando el contenido de estroncio es $x = 0.50$.
- K. Yoshii et al.³⁰ consideran una estructura perovskita ortorrómbica para las composiciones $0 \leq x \leq 0.50$.
- Por su parte Brinks et al.⁵¹ proponían una estructura perovskita ortorrómbica tipo GdFeO_3 para las composiciones $0 \leq x \leq 0.30$ y una estructura monoclinica, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, para $0.30 \leq x \leq 0.80$.
- Según G. Ch. Kostoglodis et al.⁵², la estructura era tipo GdFeO_3 para $0 \leq x \leq 0.50$; pero las composiciones $x = 0.40$ y 0.50 presentaban una fase secundaria tetragonal.

- Kharton et al.⁵³, para el rango composicional $0 \leq x \leq 0.50$ consideraban una estructura perovskita cúbica pero con los tres ejes cristalográficos doblados.
- Según Troyanchuk et al.⁵⁴, el compuesto $\text{Pr}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{CoO}_{3-\delta}$ presentaba una estructura perovskita con simetría monoclínica.

La serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ había sido incluso muchísimo menos estudiada que las series anteriores, por lo que disponíamos de muy pocos datos bibliográficos.

Según unos autores presenta estructura perovskita en el intervalo composicional $0 \leq x < 0.60$ ²², mientras que según otros⁴⁹ en el intervalo $0.4 \leq x \leq 0.80$. Y al igual que las series anteriores, se produce una evolución en la simetría y parámetros de celda en función del grado de dopaje. Así al aumentar la concentración de dopante disminuye la distorsión ortorrómbica, que presenta para valores bajos de dopaje ($x \leq 0.30$), y el sistema tiende hacia una simetría cúbica.

- Troyanchuk et al.⁵⁴ consideraban que el compuesto $\text{Gd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{CoO}_{3-\delta}$ presenta una estructura perovskita cúbica ($a = 3.798 \text{ \AA}$).
- Ryu et al.⁵⁵ consideraban una estructura perovskita ortorrómbica tipo GdFeO_3 para las composiciones $x=0$ y $x=0.25$, y una estructura perovskita cúbica con un parámetro de celda $a=3.805 \text{ \AA}$, para $x=0.50$.

1.2.2 Propiedades magnéticas y eléctricas de perovskitas de cobalto

El LaCoO_3 y las cobaltitas de las tierras raras presentaban gran interés por el modo peculiar en que varían sus propiedades magnéticas y de transporte con la temperatura^{19,51-53,56-64}. Así, mientras que a bajas temperaturas presentan alta resistividad, al aumentar la temperatura evolucionan hacia un comportamiento metálico, que aparece por encima de una temperatura de transición T_{M-I} . Además, el valor de su momento magnético y de las interacciones de intercambio antiferromagnético aumentan con la temperatura.

De todos estos compuestos, el más estudiado y mejor caracterizado era la perovskita de lantano, LaCoO_3 , de la que hablaremos en primer lugar.

1.2.2.1 LaCoO_3 ^{62,63}

Las propiedades magnéticas y eléctricas de este material han sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos 60 años.

En las figuras 1.7 y 1.8 se recoge la variación de la inversa de su susceptibilidad magnética y de la resistencia ($\ln R/T$) eléctrica de este compuesto en función de la temperatura.

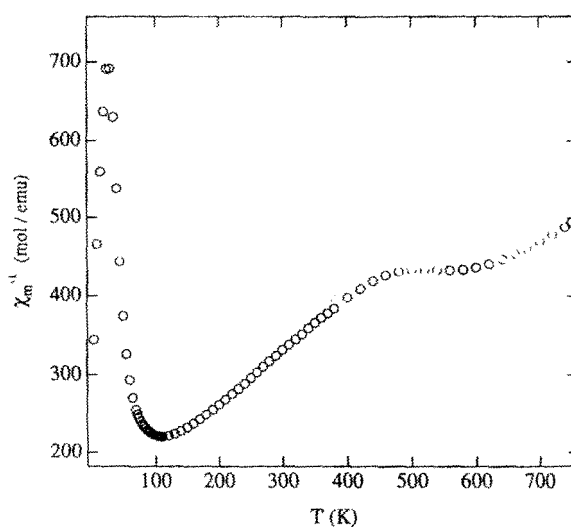


Fig. 1.7. Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el compuesto LaCoO_3 (figura tomada de la ref. 72).

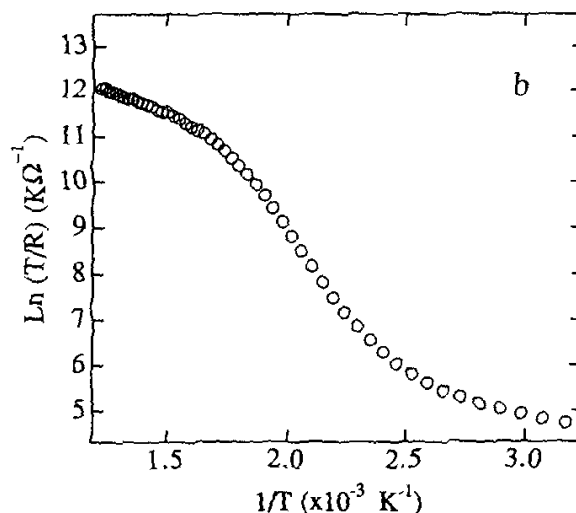


Fig. 1.8. Variación de $\text{Ln}(T/R)$ en función de $1/T$ del compuesto LaCoO_3 (figura tomada de la ref. 72).

En cuanto a su comportamiento magnético, a pesar de la forma tan compleja de la curva de susceptibilidad magnética se ha demostrado que en este compuesto no se producen fenómenos magnéticos cooperativos en la muestra⁵⁶⁻⁶⁰. Al representar su inversa (figura 1.7) se observa que existen dos intervalos de temperatura en los que los datos siguen una ley de Curie-Weiss, y en los que los valores de los momentos magnéticos efectivos y constantes de Weiss son los siguientes⁶⁴:

i) $150 < T < 350 \text{ K}$: $\mu_{\text{eff}} = 3.4 \mu_{\text{B}}$, $\theta = -185 \text{ K}$.

ii) $T > 650 \text{ K}$: $\mu_{\text{eff}} = 4.1 \mu_{\text{B}}$, $\theta = -504 \text{ K}$.

Estos comportamientos tan peculiares son consecuencia de la existencia en el compuesto de transiciones de espín inducidas térmicamente en los iones cobalto, que pasan de presentar una configuración de bajo espín a otras de espín más alto, según estableció el Prof. J. B. Goodenough en trabajos realizados en los años 60.⁵⁸

En este contexto del estado de espín de los iones cobalto cabe recordar que en las perovskitas ABO_3 los niveles de energía asociados fundamentalmente al cobalto son los t_{2g}^* y los e_g^* (véase pág. 14), que aparecen separados por la energía de desdoblamiento del campo ligando (Δ_c). En ellos se aloja un número de electrones igual al de la configuración d^n que se deduciría para B en función de su estado de oxidación formal en el compuesto. Dependiendo del valor relativo de dicha energía de desdoblamiento del campo ligando (Δ_c), frente a la energía de apareamiento (P), la

ocupación de los orbitales t_{2g} y e_g varía, y con ello el estado espín del sistema (figura 1.9). Así:

- 1) Si la energía de desdoblamiento (Δ_c) es mayor que la energía de apareamiento (P), ($\Delta_c > P$), situación conocida como de “campo fuerte”, los electrones ocupan los niveles t_{2g} , aun a costa de aparearse, antes que ocupar los orbitales e_g , resultando una configuración de “espín bajo”.
Así en el caso del ión Co^{3+} , que aislado presenta una configuración electrónica en su capa más externa d^6 , su configuración de espín bajo sería: $\text{Co(III)}: t_{2g}^6 e_g^0$.
- 2) Si $\Delta_c < P$ la situación conocida como de “campo débil”, los electrones tenderán a mantenerse desapareados, aun a costa de ocupar los niveles de mayor energía (e_g), resultando una configuración de “espín alto”. La configuración de espín alto del Co^{3+} : $t_{2g}^4 e_g^2$.
- 3) Además, si $P \cong \Delta_c$, incluso es posible otra situación, conocida como de “espín intermedio”, que se conoce en algunos óxidos con estructura perovskita, en la que es igualmente favorable que se apareen electrones en los niveles t_{2g} semiocupados o que pasen a ocupar niveles e_g . La configuración electrónica de espín intermedio del cobalto trivalente sería $\text{Co(III)}: t_{2g}^5 e_g^1$.

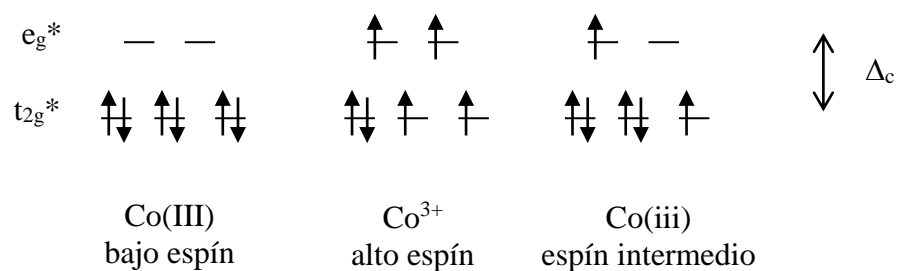


Fig. 1.9. Posibles configuraciones de espín de los iones cobalto en las cobaltitas.

En el LaCoO_3 , aunque la configuración electrónica más estable a las temperaturas más bajas es de espín bajo, dado que su diferencia de energía con la configuración de espín alto es tan solo 0.08 eV ⁶⁰, al ir aumentando la temperatura se

puede ir pasando de los estados de espín más bajo a los de espín más alto, con la consiguiente variación de las propiedades eléctricas y magnéticas del material.

Aunque todos los autores están de acuerdo en que se produce transiciones de espín activadas térmicamente y se han realizado nuevos estudios para elucidar en detalle las características de ésta, sigue existiendo un intenso debate sobre el tema y distintas opiniones al respecto.^{52,58,60,61,64}

Uno de los modelos que se había propuesto sobre la estructura electrónica de este compuesto y que parece resolver las cuestiones fundamentales sobre las propiedades de este compuesto, es el siguiente⁶⁴:

- Entre $0 < T(K) < 35$ los iones cobalto están esencialmente en estado de espín bajo Co(III), si bien los iones cobalto de la superficie del material están en estados de oxidación más altos. El material es aislante.(Figura 8)
- Entre $35 < T(K) < 110$ aumenta progresivamente la concentración de iones Co^{3+} de espín alto formados por excitación térmica, si bien la concentración relativa $[\text{Co}^{3+}(\text{espín alto})]:[\text{Co(III)}(\text{espín bajo})] < 0.5$.
- Entre $110 < T(K) < 350$ los iones Co^{3+} y Co(III) se ordenan alternadamente, manteniéndose una proporción constante 50% espín alto y 50% espín bajo en este intervalo composicional, por lo que los datos de $\chi^{-1}(T)$ se ajustan a una ley de Curie-Weiss.
- Entre $350 < T(K) < 650$, en el que se observa una meseta en la curva $\chi^{-1}(T)$, los iones Co(III) en estado de espín bajo empiezan a pasar a una situación de espín intermedio, Co(iii).
- Para $T \geq 650$ K coexisten Co(iii) en estado de espín intermedio con Co^{3+} en estado de espín alto, aumentando el porcentaje de iones en estado de espín alto a medida que aumenta la temperatura, y los electrones dejan de estar localizados y pasan a presentar carácter itinerante, comportándose entonces el material como un conductor pobre.(Figura 8)

No obstante, a la vista de nuevos resultados, otros autores habían propuesto que la transición que ocurre a la temperatura $T \sim 110$ K tiene lugar de la configuración de espín bajo a la de espín intermedio^{57,58} y a $T \sim 600$ K de la configuración de espín intermedio a una mezcla de espín intermedio y espín alto⁵⁸.

1.2.2.2. LnCoO_3 ^{51, 53, 60, 61, 65, 67}

Las cobaltitas de las tierras raras también presentan un comportamiento magnético y eléctrico peculiar, si bien no habían sido tan intensamente estudiadas como el LaCoO_3 cuando se comenzó este trabajo.

Igual que en el LaCoO_3 , dichos comportamientos se deben a la existencia de transiciones de espín activadas térmicamente, pero como las temperaturas a las que se producen depende de la naturaleza de la tierra rara^{60,61}, éstas varían de compuesto a compuesto. Así, distintos autores han encontrado experimentalmente que en general la temperatura a la cual comienza dicha transición aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara^{19,61}.

Dicha variación se ha interpretado como debida al aumento de Δ_c al disminuir el tamaño del ión de la tierra rara⁶¹, y se ha racionalizado del siguiente modo⁶¹: Al disminuir el tamaño de la tierra rara aumenta la distorsión estructural de la red (decrece el ángulo Co-O-Co) y disminuye la fortaleza del enlace covalente σ (Co-O), lo que provoca una ligera estabilización de los orbitales e_g ; no obstante el efecto predominante es la estabilización de los orbitales t_{2g} por debilitamiento del enlace π (Co-O), debido a que al aumentar la acidez del ión Ln^{+3} se fortalece el enlace σ (Ln-O) que compite con áquel.²

Consecuencia de todo ello es que las temperaturas a partir de las cuales estos compuestos pasan a presentar conductividad metálica también aumenta al disminuir el tamaño del ión Ln^{+3} , llegando a ser $T_{M-I} > 800$ K en el caso de iones tan pequeños como el Ho^{+3} .⁶¹

En cuanto a la evolución progresiva de la estructura electrónica de estos compuestos en función de la temperatura, se había estudiado con cierto detalle en el caso de $\text{Ln}^{+3} = \text{Gd}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Er}^{+3}$ y Ho^{+3} , ^{51,53,61,65,67} si bien existían discrepancias entre los distintos autores.

Si nos centramos en los compuestos que más nos interesan para este trabajo, podemos resumir de las publicaciones más representativas, que el estado de espín que se propone para los iones cobalto en los compuestos NdCoO_3 , PrCoO_3 y GdCoO_3 es el siguiente:

a) NdCoO_3

- Para $T < 400$ K todos los iones cobalto están en estado de espín bajo, Co(III) .
- A partir de $T > 400$ K aumenta progresivamente la proporción de iones en configuración de espín alto.

b) PrCoO_3

No había datos en la bibliografía.

c) GdCoO_3 .^{51,61,65}

- Para $77 < T(\text{K}) < 230$, todo el cobalto trivalente está como cobalto en espín bajo, o sea Co(III) .
- Para $230 < T(\text{K}) < 500$, un $\sim 30\%$ del cobalto trivalente -inicialmente en estado de espín bajo- está ya en espín alto, permaneciendo un 70% sin cambiar de estado de espín.
- Para $500 < T(\text{K}) < 770$, sigue aumentando el porcentaje de Co^{+3} en espín alto hasta alcanzar el 100% para $T > 770$ K.

1.2.2.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Mientras que el LaCoO_3 presenta alta resistividad eléctrica e interacciones de intercambio antiferromagnéticas, al sustituir parcialmente el La^{+3} por Sr^{+2} los materiales $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) en los que el cobalto tiene valencia mixta $+3$ y $+4$, evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético al aumentar el grado de dopaje (x).⁶⁶ Y así, para $x = 0.50$ el material ya es un buen conductor eléctrico ($\rho < 10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$), con comportamiento metálico, y es un ferromagnético con un momento aproximado de $1.5 \mu_B$ por fórmula unidad.^{24, 46}

Esta evolución de propiedades tiene lugar de un modo progresivo apareciendo para distintos grados de dopaje distintos tipos de comportamiento. Si bien existían ciertas discrepancias entre los distintos autores, básicamente las propiedades de los distintos miembros de esta serie son las siguientes:

- Desde el punto de vista eléctrico, las muestras $0 \leq x \leq 0.20$ son semiconductoras^{24,83,84}, las muestras $0.30 \leq x \leq 0.50$ son metálicas^{24,83,84} y algunos autores encuentran transiciones metal-aislante (M-I) en función de la temperatura para grados de dopaje $0.20 < x < 0.30$.²⁴
- Desde el punto de vista magnético, mientras que para $0 < x < 0.1$ las muestras son superparamagnéticas²⁴, y para $0.1 < x \leq 0.20$ las muestras presentan comportamiento de vidrios de espín^{24,85,88}, cuando $x \geq 0.20$ se establece un ferromagnetismo anómalo^{24,85} que algunos autores denominan comportamiento de “cluster-glass”.⁸⁵

Según Señaris-Rodriguez et al.²⁴, tales propiedades son consecuencia de la complejidad y heterogeneidad electrónica de este sistema que, no obstante, desde el punto de vista cristalográfico constituye una solución sólida verdadera a temperatura ambiente. Así, se ha propuesto que al sustituir parcialmente el La^{+3} por Sr^{+2} y producirse la oxidación de Co^{+3} a Co^{+4} , o lo que es equivalente al introducir “huecos” en el sistema, se produce una segregación a nivel electrónico: aparecen regiones ricas en “huecos” (que presentan propiedades metálicas y ferromagnetismo), y regiones pobres en “huecos”, cuyas propiedades son muy parecidas al material sin dopar LaCoO_3 (semiconductoras y con interacciones antiferromagnéticas)³³ y en las que los iones cobalto sufren transiciones de espín activadas térmicamente.

El volumen de esas regiones metálicas y ferromagnéticas crece con el grado de dopaje (x), existiendo unas concentraciones críticas de x para alcanzar la percolación magnética ($x_m = 0.20$) y la percolación eléctrica ($x_e = 0.30$), si bien la coexistencia de las dos fases en todo el intervalo composicional es el responsable de los variados comportamientos eléctricos y magnéticos que presentan estas muestras.

1.2.2.4. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

Las publicaciones sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de esta serie eran muy escasas y se referían solo al intervalo de dopaje $0 < x \leq 0.40$. En ese sentido, el comportamiento de estos compuestos es muy similar al de los mismos compuestos dopados con Sr^{+2} , o sea, al dopar el LaCoO_3 con Ca^{+2} su resistividad decrece⁴⁷ y las muestras evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético⁶⁴. Sin embargo este

efecto es menos acusado que en el caso del dopaje con Sr^{+2} y por ejemplo la muestra con $x = 0.40$ sigue siendo semiconductora⁶⁴.

Por otro lado, se observan valores de la constante de Weiss muchos más bajos que las muestras homónimas dopadas con estroncio⁶⁴, y no se conocían datos bibliográficos de T_c .

1.2.2.5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$

De nuevo, no existían estudios detallados sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos de esta serie cuando se inició este trabajo. No obstante si se había descrito que al aumentar el dopaje disminuye la resistividad eléctrica de estos compuestos que son semiconductores hasta $x = 0.40$ ⁷⁴ y metálicos para $x = 0.50$ ^{48,75}; y que las muestras evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético al aumentar el grado de dopaje, con una temperatura de Curie de 240 K.

1.2.2.6. Sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln= tierra rara)

Los sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (Ln= Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , etc.) también muestran propiedades eléctricas y magnéticas interesantes.⁴⁰

Nuevamente la tendencia general es que sus propiedades eléctricas o magnéticas evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético al aumentar el grado de dopaje. Y si bien las propiedades de los miembros extremos de las series parecían estar bien establecidas, los comportamientos eléctricos y magnéticos de los compuestos con concentraciones intermedias estaban mucho peor caracterizadas, existiendo claras discrepancias entre los resultados obtenidos por los distintos autores.

De ahí nuestro interés, cuando comenzamos este trabajo, de obtener información detallada sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de tres de estos sistemas menos conocidos: $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

Reconstruimos a continuación, a partir de la relativamente escasa bibliografía de esa época, la información que había sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de estos sistemas, si bien en la mayoría de los casos no proviene de un estudio sistemático y simultáneo de ambos tipos de propiedades sobre los mismos compuestos.

1.2.2.6.1 Pr_{1-x}Sr_xCoO₃

No existían en la bibliografía apenas datos sobre las propiedades magnéticas de esta serie. Únicamente que las muestras se vuelven ferromagnéticas para $x > 0.15$ y datos sobre las constantes de Weiss (θ), que pasan de presentar valores negativos para $x \leq 0.10$ a tomar valores positivos cada vez mayores al aumentar el grado de dopaje.⁴⁰

En cuanto a sus propiedades eléctricas, según la bibliografía las muestras son semiconductoras para $0 \leq x \leq 0.20$, si bien existían discrepancias sobre el mecanismo de conducción. Así, según unos autores los portadores de carga se mueven por el material como pequeños polarones⁴¹, mientras que según otros lo hacen mediante un mecanismo de salto al azar (VRH).⁷⁶

Para grados de dopaje mayores, unos autores observaban comportamiento metálico⁷⁶ para $x \geq 0.30$, mientras que otros, en las muestras con $x \geq 0.25$, encuentran comportamiento semimetálico y una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura, que ocurre a $T \approx 298$ K en el compuesto con $x = 0.25$.⁴¹

1.2.2.6.2 Nd_{1-x}Sr_xCoO₃

Según la bibliografía⁴⁰, las muestras presentan comportamiento ferromagnético para $x > 0.15$, y su temperatura de Curie sube marcadamente al aumentar el contenido en estroncio, de modo que $T_c(x=0.40) = 90$ K y $T_c(x=0.50) = 190$ K.⁴⁰

En cuanto a las propiedades eléctricas de estos compuestos en la bibliografía se recogía⁷⁶ que las muestras con $x \leq 0.20$ son semiconductoras, y que en ellas la conducción se produce por el mecanismo de “salto al azar” (VRH), mientras que las muestras con $0.30 \leq x \leq 0.50$ son metálicas.

1.2.2.6.3 Gd_{1-x}Sr_xCoO₃

Los resultados publicados sobre las propiedades magnéticas de esta serie⁴⁰, indicaban que las muestras con $x > 0.15$ son ferromagnéticas y sus constantes de Weiss (θ) y temperaturas de Curie aumentan con el grado de dopaje (x), siendo $\theta = T_c \cong 100$ K, para $x = 0.50$.

En cuanto a las propiedades eléctricas de esta serie, según la referencia (77), las muestras con $x \leq 0.25$ son semiconductoras, mientras que el compuesto con $x= 0.50$ presenta una conductividad independiente de la temperatura.

Finalmente es interesante señalar que, dado que factores tales como el contenido en oxígeno de las muestras, distribución más o menos homogénea del dopante en ellas o el tamaño de grano de los materiales policristalinos, pueden hacer variar marcadamente las propiedades eléctricas y magnéticas de estos compuestos (siendo ésta posiblemente una de las causas de los diferentes resultados obtenidos por los distintos autores) resulta esencial conocer y controlar tales variables. No obstante, y pese a su importancia, tradicionalmente no se había prestado atención a estos parámetros, existiendo una clara deficiencia en la bibliografía de trabajos que analizaran sistemáticamente su influencia sobre las propiedades de magneto-transporte de estos sistemas.

1.2.3 Magnetorresistencia de perovskitas de cobalto

En el año 1995 se descubrió que los sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, aparte de poseer las interesantes propiedades magnéticas y eléctricas a las que nos acabamos de referir (apartado 1.2.2, página 28) también podían presentar efectos magnetorresistivos (MR), propiedad que ya definimos (apartado 1.1.1, página 4). Dichos efectos se encontraron primeramente en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, con grados de dopaje $0.15 < x \leq 0.20$ ⁷¹, y posteriormente en monocristales⁷⁸ y muestras policristalinas^{50,70,79} de dicho sistema.

Al comienzo de esta Tesis Doctoral, las respuestas magnetorresistivas en ellas observadas no eran tan grandes como en el caso de las perovskitas de manganeso $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, compuestos con los que mantienen muchas semejanzas: en ambos casos los materiales sin dopar son aislantes y muestran interacciones antiferromagnéticas, pero al sustituir parcialmente Ln^{+3} por cationes divalentes los materiales evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético. No obstante en los compuestos de cobalto existe la complejidad adicional de transiciones de espín activadas térmicamente, que repercuten notable y singularmente sobre sus propiedades magnéticas y eléctricas como comentábamos anteriormente.

Así, encontrábamos en la bibliografía que la magnetorresistencia (MR) que presentaban compuestos de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ para grados de dopaje medio y alto ($x \geq 0.20$) era pequeña, ($\Delta\rho/\rho < 10\%$, bajo un campo magnético aplicado de 6 T)^{50,78}. No obstante, para valores de dopaje menores ($0 < x < 0.20$) su magnetorresistencia era mucho mayor y llegaba a ser $\Delta\rho/\rho \approx 40\%$ para un campo magnético aplicado de 6 T.^{50,70,79}

Estos resultados despertaron en aquel momento un renovado interés por los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M= catión divalente) por la posibilidad de encontrar en ellos efectos magnetorresistivos todavía mayores. Y así, posteriormente se encontró también magnetorresistencia en perovskitas de cobalto dopadas con calcio y bario, $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$) para grados de dopaje $0.1 \leq x \leq 0.40$.^{80,81}

A pesar de ello, los sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}^{+3} =$ catión de tierra rara, $\text{M}^{+2} =$ catión divalente) recibieron relativamente menos atención en este contexto de búsqueda de magnetorresistencia, y al comenzar esta Tesis Doctoral sobre los compuestos $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, no se conocía ningún trabajo sobre el tema y era un campo interesante para explorar.

1.2.4 Métodos de obtención de perovskitas de cobalto

Al revisar la bibliografía encontrábamos que, en general, el método más utilizado para preparar los sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}^{+3}$, catión de tierra rara; $\text{M} = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$) había sido el método cerámico, realizándose las síntesis a $T \geq 1300^\circ\text{C}$ ^{47-49,54,67-69,81-87}. No obstante, cuando se comenzó este trabajo también se habían utilizado algunos métodos de “química suave” para obtener las perovskitas de cobalto a temperaturas inferiores. Así:

- Se había usado el método de descomposición del precursor hexacianocobaltato potásico para preparar los compuestos LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}$, tierra rara).^{78,80,86}
- Mediante el método de descomposición de nitratos se habían sintetizado las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ³³ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.⁷³
- Utilizando el método de combustión se había preparado el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.⁴⁵
- Mediante el método de pirólisis de citrato se habían obtenido los compuestos $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.⁵²

Y es importante señalar que las propiedades de estas muestras son bastante sensibles al método de síntesis utilizado -que condiciona aspectos tales como la pureza y homogeneidad de la muestra, su estequiometría en oxígeno, su tamaño de partícula, etc.- por lo que muestras preparadas por distintas rutas pueden presentar comportamientos distintos, como se encuentra con frecuencia en la bibliografía y se discute en la referencia (33).

1.3 JUSTIFICACION RAZONADA DE LA UNIDAD, COHERENCIA TEMATICA Y METODOLOGICA DE ESTA TESIS DOCTORAL

1.3.1 Unidad y coherencia tematica

La presente Tesis Doctoral se centra en la preparación mediante diversos métodos de "química suave" de distintas series de óxidos mixtos de cobalto de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq x \leq 0.50$), con estructura perovskita, en su caracterización estructural y morfológica, y en el estudio de sus propiedades de magneto-transporte. Y estudia la influencia que ejercen determinados factores sobre las propiedades de dichos compuestos, en particular la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} y de los cationes metálicos divalentes M^{+2} , el grado de dopaje (x) y el tamaño de partícula.

Con este fin sintetizamos y estudiamos un total de 40 miembros, correspondientes a las siguientes series de perovskitas de cobalto:

- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)
- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)
- Serie $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)
- Serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)
- Serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$)
- Serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$)

La realización de este trabajo de investigación ha implicado abordar los siguientes aspectos:

- 1) Obtención por métodos de "química suave" de los distintos miembros de las series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M}^{+2} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq x \leq 0.50$) como materiales policristalinos monofásicos, de estequiometría adecuada, y con tamaño de partícula controlado y homogéneo.
- 2) Caracterización de los compuestos obtenidos: conocimiento de sus características estructurales y morfológicas.

- 3) Estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de las distintas series de perovskitas de cobalto bien caracterizadas, y estudio de la influencia del campo magnético sobre sus propiedades de transporte.
- 4) Estudio comparativo de las distintas series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ con los sistemas equivalentes de lantano $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$.

Para presentar las principales contribuciones de este trabajo se ha optado por la modalidad de Tesis por compendio de artículos de investigación, en concreto cinco artículos de investigación elaborados y publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR) durante el periodo en el que el doctorando ha estado matriculado en el programa de Oficial de Doctorado de Química Ambiental y Fundamental de la Universidad de la Coruña (UDC).

Seguidamente mostramos las referencias completas correspondientes a cada uno de dichos artículos de investigación:

1. M. P. Breijo, C. Rey, S. Castro, M. Sánchez, M.A. Señarís-Rodríguez, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas. "MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$ PEROVSKITES MATERIALS PREPARED BY LOW-TEMPERATURE SYNTHETIC ROUTES"
IONICS
Vol. 4, Pág. 267-274, año 1998, ISSN: 0947-7047
2. M. A. Señarís-Rodríguez, M. P. Breijo, S. Castro, C. Rey, M. Sánchez, R. D. Sánchez, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas. "PECULIARITIES IN THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$, (Ln: La, Nd, Pr; M= Ca, Sr, Ba)"
INTERNATIONAL JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS
Vol. 1, Pág. 281-287, Año 1999, ISSN: 1466-6049
3. A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, C. Rey, M. P. Breijo and M. A. Señarís-Rodríguez, "ROLE OF THE RARE-EARTH ON THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES"
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS
Vol. 87, Pág. 5612-5614, Año 2000, ISSN: 0021-8979
4. A. Fondado, M. P. Breijo, C. Rey-Cabezudo, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez, "SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, MAGNETISM AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES"
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS
Vol. 323-324, Pág. 444-447, Año 2001, ISSN: 0925-8388

5. C. Rey-Cabezudo, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas and M. A. Señarís-Rodríguez.
“MAGNETOTRANSPORT IN $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 < x \leq 0.30$) PEROVSKITES”
CHEMISTRY OF MATERIALS
Vol. 14, n° 2, Pág. 493-498, Año 2002, ISSN: 0897-4756

El primero de estos artículos está dedicado al estudio de la influencia del tamaño de partícula de muestras policristalinas y monofásicas de distintas cobaltitas de tierras raras dopadas con estroncio $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($Ln = La, Nd, Gd; 0 \leq x \leq 0.50$) sobre las propiedades de magneto-transporte de estos compuestos, tamaño de partícula que a su vez viene determinado por el método de síntesis utilizado y tratamientos térmicos realizados. Para realizar este estudio hemos empleado distintos métodos de “química suave” que nos permitieron obtener materiales con un tamaño de grano inferior al que se consigue cuando se usa el método tradicional de síntesis, el método cerámico.

Además, en este trabajo también realizamos un primer estudio sobre la influencia que ejerce la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas y eléctricas de estos sistemas.

En el segundo artículo y siguiendo la línea de investigación establecida, preparamos muestras policristalinas y monofásicas de cobaltitas de lantano dopadas con distintos cationes alcalinotérreos $La_{1-x}M_xCoO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba; 0 \leq x \leq 0.50$) lo que nos permitió estudiar la influencia de la naturaleza de los cationes metálicos divalentes M^{+2} sobre sus estructuras cristalinas, así como la evolución de sus propiedades magnéticas y eléctricas. Además, también sintetizamos muestras policristalinas y monofásicas de la serie $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$) que comparamos con el sistema $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ y prestamos una especial atención al caso de las muestras ferromagnéticas que presentan una transición metal-aislante, y asociada a ella unos comportamientos interesantes y peculiares en sus propiedades de magneto-transporte.

En el tercer artículo profundizamos en el estudio de la influencia de la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de estos óxidos mixtos de cobalto dopados con estroncio, incorporando al estudio la serie de praseodimio. Para ello preparamos muestras policristalinas y monofásicas de los compuestos de los sistemas $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd; 0 \leq x \leq 0.50$), estudiando y comparando los cambios que se producen en sus propiedades magnéticas y eléctricas, en función de la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} presentes.

El cuarto artículo se centra en el estudio en profundidad de las cobaltitas de neodimio dopadas con estroncio, de fórmula $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$), tanto de la evolución de sus características estructurales como de la evolución de sus propiedades de magneto-transporte en función del grado de dopaje (x) del catión metálico Sr^{+2} .

Finalmente, el quinto y último artículo, está dedicado a las perovskitas de gadolinio dopadas con estroncio, de fórmula $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.30$) que preparamos mediante el método de Pechini y en las que estudiamos exhaustivamente sus propiedades de magneto-transporte. Así, encontramos que presentan unas propiedades magnetorresistivas muy interesantes y desarrollamos una teoría para justificarlas y racionalizarlas basada en considerar el sistema como un medio inhomogéneo desde el punto de vista electrónico, que estaría formado por una matriz semiconductoras pobre en “huecos” y unas regiones ferromagnéticas ricas en “huecos”, cuyos volúmenes relativos varían en función del grado de dopaje y del campo magnético aplicado.

Posteriormente hacemos una discusión conjunta de los cinco artículos de investigación expuestos, comenzando por los métodos de síntesis empleados en las diferentes series de perovskitas de cobalto obtenidas, indicando tanto los problemas encontrados en su preparación como las características morfológicas y estequiometría en oxígeno observadas en las muestras obtenidas por los diferentes métodos.

Seguidamente discutimos la estructura cristalina de los diferentes compuestos obtenidos, estudiando la influencia del tamaño del catión de la posición A y grado de dopaje (x) en la estructura perovskita de las diferentes series de cobaltitas, analizando las variaciones de los parámetros de celda y el volumen reticular de éstas.

Finalmente, realizamos una discusión de las propiedades de magneto-transporte observadas en los miembros de las diferentes series de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq x \leq 0.50$) sintetizadas, analizando la influencia de la naturaleza del ión lantanido, el tamaño del catión metálico que actúa como dopante, el grado de dopaje (x), el contenido de oxígeno de las muestras y el tamaño de partícula.

1.3.2 Coherencia metodologica

Para estudiar las distintas series de cobaltitas de tierras raras que constituyen el núcleo de esta Tesis Doctoral hemos empleado de forma sistemática y coherente, la metodología experimental que detallaremos a continuación para:

- La preparación de las muestras
- El estudio de la estabilidad térmica y contenido en oxígeno
- La caracterización estructural y morfológica de los materiales
- El estudio de las propiedades magnéticas
- El estudio de las propiedades de transporte

1.3.2.1 Preparación de las muestras

Para preparar las distintas series de compuestos de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M}^{+2} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $0 \leq x \leq 0.50$) se utilizaron como reactivos de partida cantidades estequiométricas del óxido de la correspondiente tierra rara (La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 y Gd_2O_3 , respectivamente), el carbonato del correspondiente catión metálico (CaCO_3 , SrCO_3 y BaCO_3) y el nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), todos ellos de la casa Aldrich y pureza analítica (99.9% en el caso de los óxidos y 98+% en el resto). Se utilizaron las cantidades de reactivos necesarias para obtener aproximadamente 1 g de muestra.

Debido a la gran tendencia que tienen los óxidos de los lantánidos a carbonatarse los óxidos de partida, La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 y Gd_2O_3 , tuvieron que ser previamente tratados a 1000°C un mínimo de 4 horas. Utilizamos cuatro métodos de síntesis: el método cerámico, el método de combustión, el método de descomposición de nitratos y el método de Pechini, según se explica seguidamente.

a) Método cerámico

Usamos este método para preparar la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$). Inicialmente pesamos, mezclamos y homogeneizamos las cantidades estequiométricas necesarias de reactivos de partida para preparar un gramo de muestra. Posteriormente comenzamos los tratamientos térmicos sobre la mezcla de reactivos obtenida, primero

hicimos un precalentamiento a 300°C para después subir la temperatura hasta 700°C y mantenerla durante 1 hora. Una vez enfriado el polvo de reactivos obtenido, realizamos una molienda en un mortero de ágata para después compactarlo en forma de disco, para así favorecer los procesos de difusión en el sólido, empleando una presión uniaxial de 1 Tn/cm² durante unos segundos,. Finalmente realizamos los tratamientos térmicos necesarios hasta obtener la fase pura buscada, y que resumimos a continuación:

Serie La_{1-x}Sr_xCoO₃				
	1° Tratamiento	2° Tratamiento	3° Tratamiento	4° Tratamiento
Temperatura (°C)	700	900	1000	1100
Tiempo (horas)	1	48	48	48
Estado de la muestra	polvo	pastilla	pastilla	pastilla
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	10	1

Tabla 2. Resumen de los tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la serie La_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.50) por el método cerámico.

Como podemos observar en la tabla, en el último tratamiento térmico hicimos un enfriamiento lento (1°C/min) para que las muestras recuperaran su contenido en oxígeno, ya que a altas temperaturas el oxígeno, que tiene alta movilidad en estos materiales, se pierde parcialmente.

b) Método de combustión

Este método lo utilizamos para sintetizar varios miembros de la serie La_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.50). A continuación detallamos los pasos que llevamos a cabo durante la síntesis.

Primero disolvimos cantidades estequiométricas de los reactivos de partida en una disolución de ácido nítrico con una concentración del 30% (v/v).

A continuación añadimos a la disolución resultante las cantidades necesarias de oxaldihidrazina (ODH, $C_2O_2N_4H_6$) para producir una reacción redox en la que los nitratos actúan como oxidantes y la ODH como reductor.

Para el cálculo de dichas cantidades recurrimos a la química de propelentes⁸⁷, teniendo en cuenta el exceso de ácido nítrico empleado. En todos los casos fue necesario emplear mezclas ricas en oxidante, tanto más con el incremento del grado de dopaje (x) dentro de la serie, siendo la relación molar reductor:oxidante de 0.5:1 para $0 \leq x \leq 0.15$, de 0.3:1 para $0.20 \leq x \leq 0.30$ y de 0.1:1 para $0.40 \leq x \leq 0.50$.

Las disoluciones resultantes en el paso anterior las evaporamos rápidamente, formándose una espuma y finalmente un sólido viscoso, que posteriormente sufre una autocombustión, dando lugar a la formación de unas brasas y emanando un gran volumen de humos amarillentos. Seguidamente calcinamos las cenizas obtenidas a una temperatura de 500°C durante media hora.

Los productos resultantes los molimos y compactamos en forma de disco empleando una presión uniaxial de 1 Tn/cm² durante unos segundos. Finalmente realizamos dos tratamientos térmicos consecutivos a las muestras obtenidas a 800°C durante 2 horas.

c) Método de descomposición de nitratos

Por este método preparamos los compuestos pertenecientes a las series de fórmula general $La_{1-x}M_xCoO_3$ ($M^{+2} = Ca, Sr, Ba; 0 \leq x \leq 0.50$) y $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$). A continuación detallamos los pasos que seguimos en esta síntesis.

Primero pesamos las cantidades estequiométricas de reactivos necesarias para obtener un gramo de muestra, las cuales disolvimos en la menor cantidad posible de una disolución de ácido nítrico, que preparamos con una concentración del 30% (v/v). A continuación evaporamos la disolución resultante lentamente hasta sequedad, obteniendo una mezcla de nitratos, la cual continuamos calentando hasta que se descompuso. Las cenizas obtenidas las calentamos a 600° C durante 2 horas para completar totalmente la descomposición de los nitratos.

Finalmente realizamos diversos tratamientos térmicos hasta obtener las fases puras buscadas y que resumimos a continuación:

Serie La_{1-x}M_xCoO₃ (M⁺²= Ca, Sr, Ba)				
	1° Tratamiento	2° Tratamiento	3° Tratamiento	4° Tratamiento
Temperatura (°C)	800	1000	1100	1175
M ⁺²	Ca, Sr, Ba	Ca, Sr, Ba	Ca, Ba	Ca
Tiempo (horas)	62	77	113	17
Estado de la muestra	polvo	pastilla	pastilla	pastilla
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	1	1	1

Tabla 1.3. Resumen de los tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la serie La_{1-x}M_xCoO₃ (M⁺²= Ca, Sr, Ba; 0 ≤ x ≤ 0.50) por el método de descomposición de nitratos.

Serie Nd_{1-x}Sr_xCoO₃				
	1° Tratamiento	2° Tratamiento	3° Tratamiento	4° Tratamiento
Temperatura (°C)	800	850	900	950
Tiempo (horas)	62	18	23	24
Estado de la muestra	polvo	pastilla	pastilla	pastilla
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	10	0.7

Tabla 1.4. Resumen de los tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la serie Nd_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.40) por el método de descomposición de nitratos.

Indicar que entre los tratamientos térmicos se realizaron moliendas intermedias sobre las muestras. Y que en todos los casos, como se puede observar, tras el último tratamiento térmico de cada serie hicimos un enfriamiento lento para que las muestras recuperasen su contenido en oxígeno.

d) Método de Pechini

Este método se usó para la preparación de los compuestos de las series con fórmula general $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) utilizando como ácido orgánico el ácido cítrico (Aldrich, pureza analítica) y como polialcohol el etilenglicol (Probus, pureza analítica).

Debido a la gran tendencia que tienen los óxidos de los lantánidos a carbonatarse los óxidos de partida, Pr_6O_{11} y Gd_2O_3 , tuvieron que ser previamente tratados a 1000°C un mínimo de 4 horas.

Dado que estos óxidos de praseodimio y gadolinio no son solubles en disolución de ácido cítrico en la que pretendemos complejar los iones Pr^{+3} y Sr^{+2} o Gd^{+3} y Sr^{+2} , previamente se obtuvieron a partir de aquellos sus correspondientes nitratos que sí son solubles en dicha disolución.

Inicialmente disolvimos el correspondiente óxido de la tierra rara, según la serie de que se tratara, en una disolución de ácido nítrico que preparamos con una concentración del 30% (v/v) y que después evaporamos lentamente para obtener el nitrato correspondiente. A continuación procedimos a disolver el nitrato de la tierra rara obtenido junto con el carbonato de estroncio y al nitrato de cobalto en 10 ml de una disolución de ácido cítrico que preparamos con una concentración 1M. En algún caso fue necesario calentar ligeramente dicha disolución para que se disolviera por completo el carbonato de estroncio.

Después diluimos la disolución obtenida hasta un volumen de 100 ml añadiendo agua destilada, y posteriormente adicionamos 10 ml de etilenglicol para producir la policondensación de éste con el ácido cítrico. Después evaporamos lentamente la disolución obtenida a una temperatura de 200°C , hasta que se formó un gel muy viscoso de color marrón amarillento, que se trata de un residuo polimérico con la misma composición catiónica y uniformidad que la disolución inicial. A partir de ahí, seguimos calentando a una temperatura más baja $\approx 110^\circ\text{C}$, hasta que dicho gel se solidificó completamente sin que se produjera ninguna segregación.

A continuación calentamos el sólido resultante en el paso anterior a 400°C durante 1 hora hasta la total descomposición de éste, eliminando así la materia orgánica. Las cenizas obtenidas contienen los iones metálicos en las cantidades estequiométricas deseadas y tras someterlas a una molienda, en un mortero de ágata, realizamos los

tratamientos térmicos necesarios hasta obtener las muestras policristalinas monofásicas deseadas, y los cuales resumimos seguidamente:

Serie Pr_{1-x}Sr_xCoO₃				
	1° Tratamiento	2° Tratamiento	3° Tratamiento	4° Tratamiento
Temperatura (°C)	600	700	800	950
Tiempo (horas)	24	24	21	40
Estado de la muestra	polvo	polvo	polvo	pastilla
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	10	0.7

Tabla 1.5. Resumen de los tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la serie Pr_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.50) por el método de Pechini.

Mientras que los primeros tratamientos térmicos se realizaron con el material en polvo, para los últimos tratamientos térmicos a temperaturas superiores, el polvo policristalino se compactó previamente, en una prensa hidráulica, en forma de discos aplicando una presión de 1.5 Tm/cm² durante unos segundos en el caso de la serie Pr_{1-x}Sr_xCoO₃ y de 1 Tm/cm² en el caso de la serie Gd_{1-x}Sr_xCoO₃. Así mismo, en todos los casos se realizaron moliendas intermedias entre cada tratamiento térmico.

Serie Gd_{1-x}Sr_xCoO₃					
	1° Tratamiento	2° Tratamiento	3° Tratamiento	4° Tratamiento	5° Tratamiento*
Temperatura (°C)	600	700	800	900	950
Tiempo (horas)	60	22	22	60	24
Estado de la muestra	polvo	polvo	pastilla	pastilla	pastilla
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	10	0.7	0.7

* Este tratamiento sólo se realizó a las muestras con un contenido de estroncio de x ≥ 0.30

Tabla 1.6. Resumen de los tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la serie Gd_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.50) por el método de Pechini.

Además, al igual que en los métodos de síntesis anteriormente descritos, tras el último tratamiento térmico realizamos un enfriamiento lento (de $0.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para que las muestras recuperasen su contenido en oxígeno.

Este método de síntesis tiene la ventaja sobre los demás métodos empleados, de conseguir una mezcla más homogénea y reactiva de los cationes, pudiendo emplear tratamientos térmicos a temperaturas inferiores para obtener finalmente las muestras policristalinas monofásicas deseadas.

Finalmente, es necesario indicar que para la preparación de las diferentes muestras por cualquiera de los cuatro métodos descritos, los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas se realizaron en un horno de mufla utilizando navetas y crisoles de alúmina. Y dado que los compuestos finales son considerablemente higroscópicos y tienen tendencia a carbonatarse fue necesario almacenarlos en desecadores.

1.3.2.2 Estudio de la estabilidad térmica y contenido de oxígeno

1.3.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)

La estabilidad térmica de los materiales obtenidos la estudiamos mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo STD-2960, de la casa T. A. Instruments de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC. Las condiciones de medida fueron las siguientes: intervalo de temperaturas: $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$; atmósfera: corriente de aire; y las velocidades de barrido: $10^{\circ}/\text{min}$ en subida y $1^{\circ}/\text{min}$ en bajada.

1.3.2.2 Iodometrías

Para conocer la estequiometría en oxígeno de las muestras realizamos valoraciones iodométricas. Éstas se basan en la reducción de cobalto de la muestra a Co^{+2} con ioduro (I) que se oxida a yodo (I_2), y en la posterior valoración del yodo (I_2) producido. Para ello, disolvimos las muestras en ácido clorhídrico ($\approx 6 \text{ M}$) añadiéndoles un exceso de ioduro potásico (10%). Para la titulación iodométrica utilizamos una disolución de tiosulfato sódico (0.003 M) que fue previamente valorada con una disolución de iodato potásico.

Realizamos las iodometrías en atmósfera de argón utilizando almidón como indicador.

1.3.2.3 Caracterización estructural y morfológica de los materiales obtenidos

a) Difracción de rayos X en polvo cristalino (DRX)

Utilizamos esta técnica para seguir la evolución de las muestras e identificación de todas las fases presentes en los diversos tratamientos térmicos que realizamos, así como para la caracterización estructural de las perovskitas obtenidas. Para realizar estos estudios utilizamos un difractómetro automático SIEMENS D-5000 con radiación de Cu ($K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) y equipado con un monocromador de grafito, de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC.

Dicho difractómetro fue controlado desde un ordenador Siemens-Nixdorf PCD-4H equipado con el software de tratamiento Diffrac AT v 3.2.

Las condiciones de medida fueron: 40 kV, 30 mA, con un intervalo angular de medida de $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ y se utilizaron 2 velocidades de barrido:

Barrido rápido: $1^{\circ}/\text{min}$ (paso = 0.050° , tiempo = 3s), utilizado para seguir la evolución de las muestras durante las distintas etapas de síntesis.

Barrido lento: $0.24^{\circ}/\text{min}$ (paso = 0.020° , tiempo = 5s), utilizado para caracterizar la fase pura.

Para realizar el cálculo preliminar de los parámetros se utilizó el programa AFFMA. Para ello previamente se indexaron los picos más intensos presentes en los difractogramas, utilizando un programa de tratamiento, el DRXWin 2.0, considerando una pendiente mínima de pico de 0.01 y una intensidad mínima de 15 cuentas. Posteriormente para refinar dichos parámetros se utilizó el método Rietveld usando la versión 1.6 del programa Rietica de C. J. Howard y B. A. Hunter (Australian Nuclear Science and Technology Organization, Lucas Heights Research Laboratories) que está basado en el programa DBW 3.2 de D. B. Wiles y R. A. Young (Physics and Engineering Experimental Station, Atlanta, Georgia 30332, USA).

La forma de perfil usada fue la función Pseudo-Voigt asimétrica, que es una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana.

También utilizamos un factor térmico global simétrico (B).

b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para estudiar el tamaño y morfología de partícula de las muestras policristalinas, así como su homogeneidad composicional, utilizamos un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL, modelo JSM-6400 de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de esta Universidad. Dicho microscopio está equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX) que permitió realizar un estudio semi-cuantitativo de la composición de las muestras abarcando una región en las mismas de $\approx 15 \mu\text{m}$. Para mejorar la resolución del estudio, las muestras fueron metalizadas con una fina capa de oro (20 nm) mediante el uso de un “Sputter Coater” de la casa BALTEC, modelo SCD-004.

1.3.2.4 Estudio de las propiedades magnéticas

Realizamos las medidas de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos en un magnetómetro vibrante (Vibrating-sample magnetometer, VSM) DMS-1660 del grupo de investigación del Prof. José Rivas Rey del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela y en un magnetómetro SQUID Quantum Desing de los Servicios Generales de dicha Universidad.

1.3.2.4.1 Medidas realizadas en el VSM

Este equipo permite trabajar en baja temperatura, en un rango de $77 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$ y en alta temperatura, en un rango de $298 \text{ K} \leq T \leq 477 \text{ K}$, y aplicar campos magnéticos, de $0 \leq H \leq 13000 \text{ Oe}$. En él se pueden realizar distintos tipos de medidas:

- Magnetización en función de la temperatura, $M(T)$.
- Magnetización en función del campo aplicado, $M(H)$.
- Magnetización en función del tiempo, $M(t)$.

Condiciones experimentales utilizadas:

Para realizar las medidas diseñamos un portamuestras de cobre con el termopar incorporado, ya que gracias a la alta conductividad térmica del cobre se evitan las oscilaciones térmicas que se producen con los portamuestras de vidrio clásicos. Las muestras las medimos empastilladas y envueltas cuidadosamente en papel de aluminio, para evitar la contaminación del portamuestras.

Se realizaron dos tipos de medidas:

- i) Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi_m(T)$.**

Las medimos en un rango de $77 \text{ K} \leq T \leq 307 \text{ K}$, aplicando en general un campo magnético de 1000 Oe . Realizamos primero medidas en condiciones de enfriamiento sin campo (ZFC: Zero Field Cool), es decir, enfriamos la muestra hasta 77 K , aplicamos

entonces el campo magnético y después recogimos los datos durante el calentamiento de la muestra bajo la acción del campo magnético hasta 307 K. A continuación realizamos medidas en condiciones de enfriamiento con campo (FC: Field Cool), es decir, las realizamos aplicando primeramente el campo a la temperatura máxima (307 K) y recogiendo los datos al bajar en temperatura hasta 77 K.

En ambos casos se tomaron los datos en intervalos de 10 K, realizando diez medidas en cada temperatura y dando como valor su promedio.

En aquellas muestras en las que bajo un campo magnético de 1000 Oe la señal obtenida fue muy débil, se repitió la medida utilizando un campo mayor de 10000 Oe.

ii) Medidas de magnetización en función campo magnético, M(H).

Tras desmagnetizar previamente las muestras calentándolas a una $T \geq 340$ K, las enfriamos hasta una temperatura de 77 K en ausencia de campo magnético. Aplicamos entonces un campo magnético cuyo valor se hizo variar siguiendo la secuencia:

$$0 \text{ Oe} \rightarrow 10000 \text{ Oe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow -10000 \text{ Oe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow 10000 \text{ Oe}$$

Registramos los datos en intervalos de 200 Oe realizando una medida en cada valor de campo especificado.

En algunas muestras medimos, además, ciclos M(H) a otras temperaturas comprendidas entre 77 K y la temperatura de Curie, y en temperaturas próximas pero superiores a la temperatura de Curie.



Fig. 1.10. Fotografía del equipo VSM
(Universidade de Santiago de Compostela)

1.3.2.4.2 Medidas realizadas en el SQUID

Este equipo nos permite trabajar en un rango más amplio tanto de temperaturas como de intensidad del campo magnético aplicado que el VSM.

Condiciones experimentales utilizadas:

Al igual que en el caso anterior realizamos dos tipos de medida.

i) Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi_m(T)$.

Estas medidas las realizamos en un rango de temperatura de $4.2 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$, aplicando en general un campo magnético de 1000 Oe. Al igual que en el VSM realizamos medidas en condiciones ZFC y FC tomándose datos en intervalos de 10 K.

ii) Medidas de magnetización en función campo magnético, $M(H)$.

Tras desmagnetizar previamente las muestras calentándolas a una $T \geq 340 \text{ K}$, enfriamos hasta una temperatura de 4.2 K en ausencia de campo magnético. Aplicamos entonces un campo magnético cuyo valor se hizo variar siguiendo la secuencia:

$$0 \text{ Oe} \rightarrow 50000 \text{ Oe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow -50000 \text{ Oe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow 50000 \text{ Oe}$$

Registramos los datos en intervalos de 1000 Oe realizando una medida en cada valor de campo especificado.



Fig. 1.11. Fotografía del equipo SQUID (Universidad de Santiago de Compostela)

1.3.2.5. Estudio de las propiedades de transporte

1.3.2.5.1 **Medida de la resistividad eléctrica**

Realizamos las medidas eléctricas en el laboratorio del Prof. José Rivas Rey del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela.

Para realizar el estudio del comportamiento eléctrico de las muestras utilizamos el *método estándar de las cuatro puntas*, empleando el dispositivo mostrado en la figura 10.

El fundamento de esta técnica de medida es el siguiente:

- Mediante dos puntas externas se hace pasar una intensidad de corriente a través de la muestra, que puede ir en un sentido (i^+) y en el contrario (i^-).
- Mediante otras dos puntas internas se mide el potencial generado en la muestra al pasar la corriente.

Este método permite eliminar la resistencia del contacto, pero no evita el voltaje térmico generado por las uniones de los cables con la muestra. Para evitar este efecto, la medida se hace de la siguiente forma: a una temperatura determinada se hace pasar por la muestra una corriente de intensidad i^+ midiéndose el voltaje V_+ , a continuación se pasa una corriente de intensidad i^- y se mide de nuevo el voltaje V_- . El valor de la resistencia (R) se calcula como:

$$R = \frac{|V_+ - V_-|}{|2i|}$$

Esta operación se repite 10 veces y se toma como valor de la resistencia a una temperatura determinada el valor promedio, R_{\pm} :

$$R_{\pm} = \frac{\sum_{i=1}^{10} R_i}{10}$$

En algunos casos, y como se verá más adelante, también realizamos medidas pasando por la muestra intensidad en un solo sentido (i^+ ó i^-). En este caso los datos de la resistencia R_+ y R_- vendrán dados por:

$$\overline{R}_+ = \frac{\sum_{i=1}^{10} \frac{V_+^i}{i_+^i}}{10} \qquad \overline{R}_- = \frac{\sum_{i=1}^{10} \frac{V_-^i}{i_-^i}}{10}$$

El valor de R depende de la geometría de la muestra, mientras que la resistividad (ρ) es independiente de la geometría de la muestra y está relacionada con R mediante la expresión:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

donde l es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y A es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente.

Montaje de la muestra

La muestra, que debe estar empastillada, se corta en forma de paralelepípedo y se mide su geometría, siendo valores típicos de ésta $\sim(1 \times 4 \times 8) \text{ mm}^3$. (Figura 1.12)

La muestra se pega entonces con grasa de vacio a una placa de cobre previamente recubierta con cinta adhesiva para evitar el contacto eléctrico con la muestra.

Utilizamos cobre como soporte por su gran conductividad térmica, lo que nos permite asegurar que la temperatura marcada por el termopar (que se encuentra adosado a la placa) es la temperatura de la muestra.

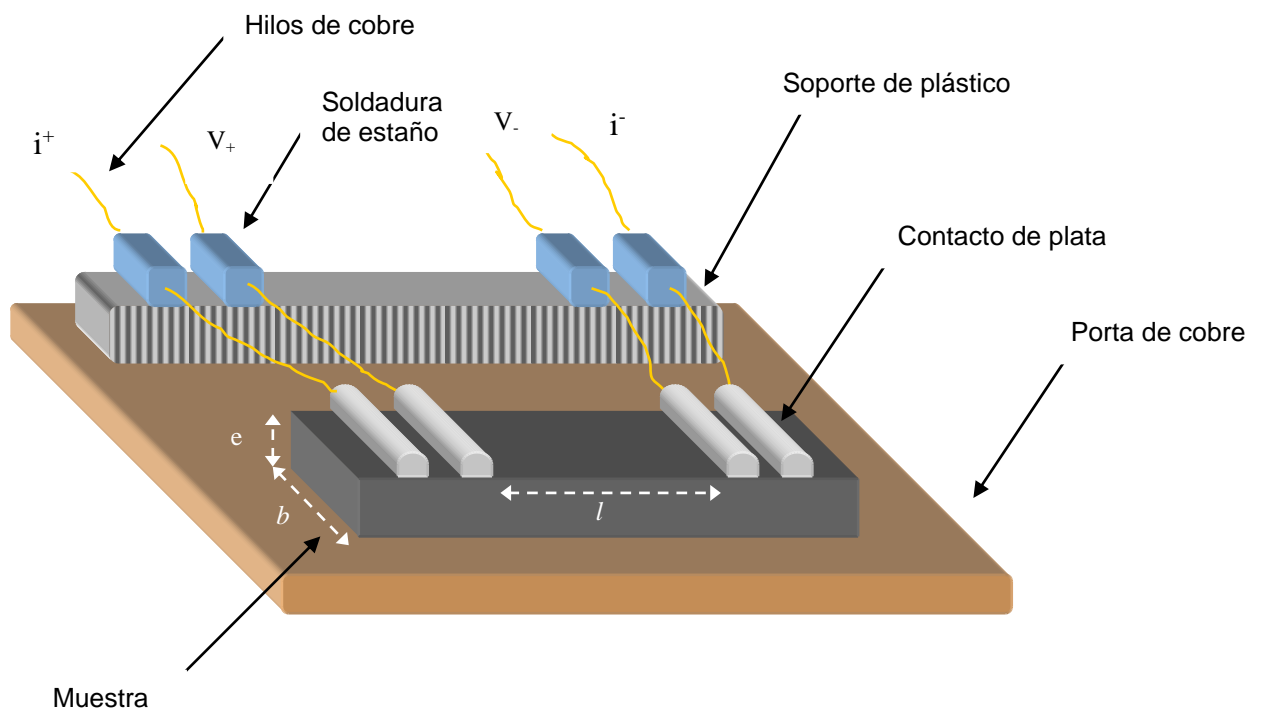


Fig. 1.12. Portamuestras para la medida de la resistividad eléctrica.

Como puntas utilizamos hilos de cobre muy finos, que hay que limpiar previamente en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Estos hilos los unimos a la muestra de dos formas distintas:

- mediante una pintura de plata, lo que permite un buen contacto eléctrico.
- con pintura de plata, pero habiendo realizado previamente una deposición de oro (“sputtering”) sobre la muestra, de tal forma que los hilos contactan con la muestra mediante una fina capa de oro que facilita la conducción.

Este último método lo empleamos en las muestras que mostraron un comportamiento muy metálico (con valores de resistividad muy bajos).

Montamos el portamuestras sobre el extremo de una caña, uniendo los contactos de la muestra a los cables de ésta mediante soldaduras de estaño, protegiéndolo posteriormente con una tira de teflón para finalmente introducirlo en la cavidad de medida.

Equipo de medida

El equipo de medida está formado por los siguientes componentes (Fig. 1.13):

- a) Un criostato de nitrógeno.
Permite enfriar la muestra hasta 77 K, que es el punto de ebullición del nitrógeno líquido. Es un modelo comercial de la casa Oxford Instruments.
- b) Una bomba de vacío.
Permite hacer vacío ($\sim 10^{-2}$ mbar) en el criostato, tanto en la cavidad donde está la muestra como en la camisa aislante del mismo.
- c) Bala de helio.
Proporciona una atmósfera inerte que facilita el intercambio térmico de la muestra en el interior del criostato.
- d) Una fuente de corriente continua.
Permite aplicar sobre la muestra una corriente de intensidad i^+ ó i^- . Es de la casa Hewlett-Packard, modelo 6181C.
- e) Una caja de relés.
Permite cambiar el sentido de la intensidad de la corriente automáticamente para realizar las medidas de resistencia.
- f) Un voltímetro.
Permite medir el voltaje (V_+ , V_-). Es de la casa Keithley, modelo 2001.
- g) Un controlador de temperatura.
Permite establecer una secuencia para realizar las medidas en un rango de temperaturas y en un tiempo determinado. Es de la casa Oxford, modelo ITC4.
- h) Un electroimán.
Permite aplicar un campo magnético a la muestra, ya sea variable o constante. Es un magnetómetro de efecto Hall de la casa Oxford, que puede crear un campo máximo de 1 tesla.
- i) Una fuente de corriente para las bobinas del electroimán.
Para poder producir el campo magnético.
- j) Un controlador de la fuente de corriente de las bobinas.

Permite controlar el campo magnético aplicado sobre la muestra manualmente.

k) Un gaussímetro.

Permite conocer en todo momento el valor del campo magnético que estamos aplicando.

l) Un sistema de refrigeración.

Va acoplado al electroimán, ya que las bobinas se calientan cuando utilizamos campos muy intensos.

m) Ordenador.

Permite controlar las condiciones de medida y la adquisición automática de los datos.

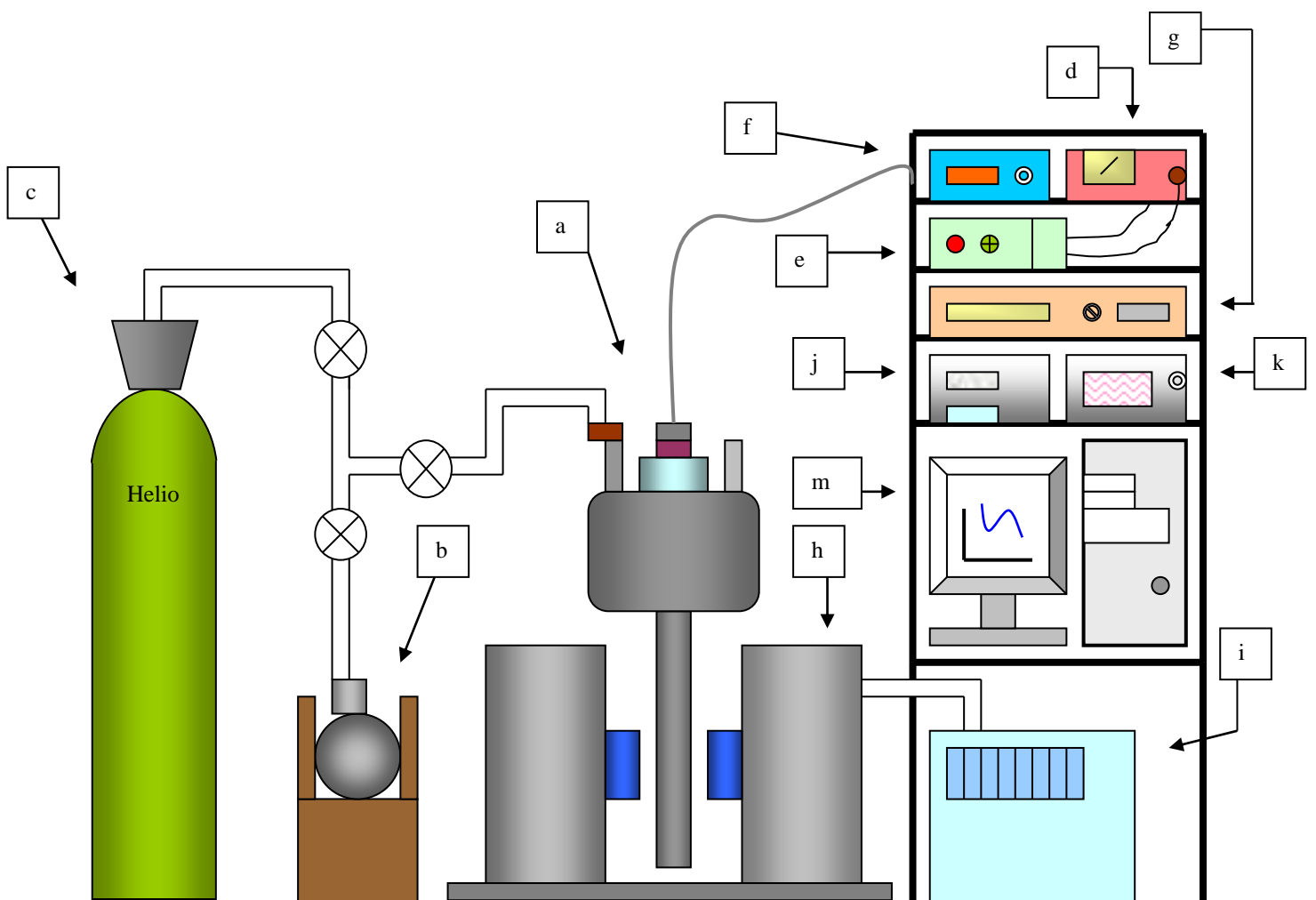


Fig. 1.13. Equipo experimental para el estudio de las propiedades eléctricas.

Metodología de medida

El equipo anteriormente descrito nos permite realizar varios tipos de medida.

i) Medidas de resistencia en función de la temperatura

Podemos realizar medidas de resistencia (R_{\pm} , R_+ y R_-) de las muestras, tanto durante un enfriamiento como durante un calentamiento, en un amplio rango de temperaturas de $77 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$. Para ello:

1º- Introducimos la temperatura inicial en el controlador de temperatura. Dependiendo de la temperatura a la que nos encontremos éste mandará una orden de calentamiento o de enfriamiento, que permitirá alcanzar la temperatura especificada.

2º- Programamos las rampas de subida y/o bajada en el controlador; para ello es necesario introducir:

- a) La temperatura final.
- b) El tiempo que se quiere emplear en alcanzar dicha temperatura final.
- c) El tiempo de permanencia en dicha temperatura final.

Además podemos programar rampas múltiples, lo que permite realizar ciclos sucesivos en bajada y en subida de temperatura.

3º- Encendemos la fuente de corriente, el voltímetro y la caja de relés.

4º- A partir de aquí comienza la medida. La toma de datos se realiza en intervalos de un grado y en condiciones de equilibrio térmico, con un margen de fluctuación del orden de 0.1 K.

ii) Medidas de resistencia en función del tiempo $R(t)$

Con ellas medimos la variación de la resistencia (R_+ ó R_-) con el tiempo, para un valor de intensidad constante y con una única polaridad, a una temperatura determinada.

Para ello realizamos la toma de datos (R_+ ó R_-) cada cierto intervalo de tiempo, prefijado anteriormente por nosotros, controlando el experimento con otro programa informático.

El cambio del sentido de la corriente se puede hacer manualmente, o de forma automática mediante la caja de relés.

iii) Medidas de magnetorresistencia a una temperatura constante, $R_T(H)$ y medidas de resistencia bajo un campo magnético constante en función de la temperatura, $R_H(T)$.

Con las medidas de magnetorresistencia, $R_T(H)$, estudiamos como varía la resistencia de la muestra en función del campo magnético externo aplicado, a una temperatura determinada. Por su parte, con las medidas $R_H(T)$ estudiamos cómo varía la resistencia del material en función de la temperatura en presencia de un campo magnético externo constante.

Para realizar estas medidas disponemos de un electroimán que nos permite aplicar campos magnéticos de distintas intensidades que va desde unos pocos de militeslas hasta 1 tesla. La aplicación del campo magnético se puede hacer de dos formas:

a) Modo manual.

Para ello usamos el controlador de la fuente de corriente de las bobinas, la cual nos permite aumentar o disminuir el campo magnético H en un instante determinado y regular la velocidad deseada del transcurso de la medida.

b) Modo automático.

Éste lo utilizamos cuando queremos realizar la medida bajo un campo magnético constante, o bien en el caso de que interese aumentar el campo a una velocidad constante hasta un valor determinado y luego retirarlo a la misma velocidad hasta campo cero. Este tipo de medidas se controlan directamente desde el ordenador.

Condiciones experimentales

i) Medidas $R(T)$ y $R_H(T)$.

Realizamos las medidas en un intervalo de temperaturas de $77\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$, tanto en bajada como en subida de temperatura. En todos los casos la intensidad de corriente aplicada fue de 10 mA.

Realizamos distintos tipos de medidas:

a) Medidas de $R_{\pm}(T)$ promediando las intensidades i^+ y i^- en cada temperatura.

- b) Medidas de $R_+(T)$ y de $R_-(T)$, utilizando una única polaridad de la corriente durante toda la medida (i^+ ó i^-).
- c) Medidas de $R_H(T)$, aplicando un campo magnético constante, siendo el valor del campo máximo aplicado de 5.5 KOe.

ii) Medidas de magnetorresistencia

Eligimos la temperatura de medida en cada caso en función de los resultados $R_H(T)$, escogiendo aquella donde observamos una mayor diferencia entre las curvas $R(T)$ medidas en ausencia ($R_{H=0}(T)$) y en presencia de un campo magnético aplicado ($R_H(T)$) y en algunos casos realizamos las medidas a temperatura ambiente.

El campo magnético lo aplicamos siguiendo la secuencia 0 KOe \rightarrow 8 KOe \rightarrow -8 KOe \rightarrow 0 KOe. Los datos se registraron en intervalos de 100 Oe. Para tener en cuenta el tiempo de respuesta de la muestra al campo aplicado, cada dato $R(H_i)$ fue adquirido un minuto después de haberse alcanzado y estabilizado el campo magnético especificado.



Fig. 1.14. Fotografía del equipo de medida en el laboratorio de Física Aplicada (USC)

Por otro lado, también realizamos medidas eléctricas en Helio líquido empleando el mismo montaje anterior, salvo que en ese caso se utilizó un criostato comercial de Helio de la casa Oxford Instruments, el cual dispone de una bobina

superconductor que permite aplicar sobre las muestras campos magnéticos de hasta 5 Teslas.

Al igual que en el caso del nitrógeno, realizamos medidas de resistencia en función de la temperatura $R(T)$, medidas de resistencia en función de la temperatura aplicando un campo magnético $R_H(T)$ y medidas de magnetorresistencia $R_T(H)$, pero esta vez en un intervalo de temperaturas de $4\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$.

1.3.2.5.2 Medida del efecto Seebeck

Para el estudio del poder termoeléctrico (*efecto Seebeck*) de las muestras utilizamos un equipo diseñado por el Dr. D. Alfonso Fondado en el Laboratorio de Magnetismo del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los componentes fundamentales del equipo de medida son los siguientes:

- Dos controladores de temperatura Lake Shore 805, para regular el gradiente de temperaturas creado por la muestra.
- Un nanovoltímetro Keithley 181, para medir la diferencia de potencial generada.
- Un criostato de nitrógeno líquido, que permite enfriar la muestra hasta 77 K y en cuyo interior se aloja la celda de medida.
- El portamuestras, que está constituido por dos cilindros de teflón, dentro de cada uno de los cuales se aloja un bloque de cobre en cuyo interior hemos colocado una bobina calefactora que va a permitir crear un gradiente de temperaturas. La muestra la situamos entre ambos cilindros y el contacto entre la muestra y los bloques de cobre se realiza a través de una lámina de oro que se coloca por encima y por debajo de la muestra, regulándose la separación entre los cilindros mediante un tornillo de presión que se encuentra en la parte inferior del portamuestra.
- Un ordenador IBM PS/2, que permite la adquisición automática de los datos.

Realizamos las medidas en el rango de temperaturas $77\text{ K} \leq T \leq 450\text{ K}$.

Las medidas en éste las realizamos del siguiente modo: colocamos las muestras en forma de pastilla entre dos placas de cobre cubiertas con oro como podemos ver en la figura 12, medimos la diferencia de potencial generada al aplicar un gradiente de temperatura de $\Delta T=1$ K entre dichas placas.

Así, el coeficiente Seebeck (α) se define como:

$$\alpha = \frac{dV}{dT}$$

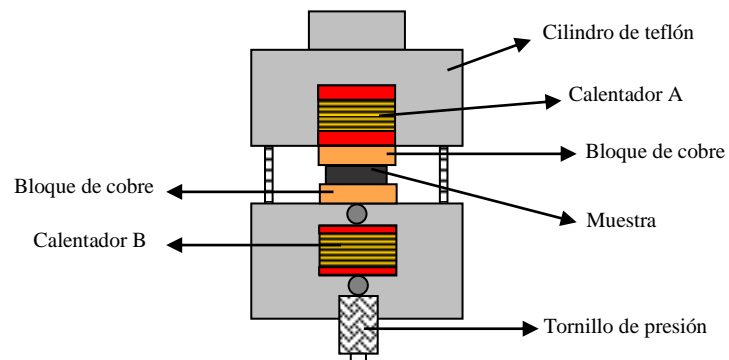


Fig. 1.15. Celda de medida del efecto Seebeck.

2. OBJETIVOS

El experimentador que no sabe lo que está buscando
no comprenderá lo que encuentra.

Claude Bernard

Como he comentado anteriormente, en el momento de comenzar este trabajo de investigación existían numerosas publicaciones en la bibliografía acerca de las perovskitas de cobalto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Sin embargo existían relativamente pocos datos o incluso ninguno de compuestos equivalentes que incluyesen otros iones en la posición A. Por ello me planteé como reto intentar aumentar el número de miembros de otras series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ y estudiar y comprender sus propiedades, especialmente de magneto-transporte, tomando como base materiales perfectamente caracterizados desde el punto de vista químico, estructural y microestructural.

Así, el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral ha sido sintetizar, caracterizar, estudiar y racionalizar las propiedades magnéticas y eléctricas de muestras policristalinas de distintas series de perovskitas de cobalto de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$; $0 \leq x \leq 0.5$) preparadas mediante métodos de síntesis de “química suave”.

La realización de este trabajo de investigación ha implicado abordar los siguientes aspectos:

- 1) La preparación mediante diversos métodos de "química suave" de distintas series de óxidos mixtos de cobalto, de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$; $0 \leq x \leq 0.50$) con estructura perovskita, como materiales policristalinos monofásicos, de estequiometría adecuada, y con tamaño de partícula controlado y homogéneo.
- 2) La caracterización térmica, estructural y morfológica de los compuestos obtenidos mediante distintas técnicas (ATG, DRX, SEM,...).
- 3) El estudio sistemático de las propiedades magnéticas y eléctricas de las distintas series de perovskitas de cobalto en función del grado de dopaje (x) y de la naturaleza de los cationes en posición A, y el estudio de la influencia del campo magnético sobre sus propiedades de transporte, en búsqueda de propiedades de magneto-transporte interesantes tales como la magnetorresistencia (MR).
- 4) El estudio de la influencia que ejercen determinados factores sobre las propiedades de estos compuestos, en especial la naturaleza de los iones lantánidos Ln^{+3} y los cationes metálicos divalentes M^{+2} , el grado de dopaje (x) y el tamaño de partícula en muestras policristalinas de estos materiales.
- 5) La racionalización de las propiedades observadas.

3. COMPENDIO DE ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

Si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez y la elegancia déjasela al sastre.

Albert Einstein

3.1 MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES MATERIALS (Ln= La, Nd, Gd) PREPARED BY LOW-TEMPERATURE SYNTHETIC ROUTES

Resumen. En este trabajo hemos optimizado tres métodos de síntesis de “química suave” para la obtención de miembros de las series de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln= La, Nd, Gd): el método de combustión para la serie de lantano, el método de Pechini para la serie de gadolinio y el método de descomposición de nitratos para la serie de neodimio.

Y presentamos las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos obtenidos, que tienen un tamaño de partícula relativamente pequeño especialmente en el caso de los miembros de las series de lantano y neodimio (con $d \approx 0.2 \mu\text{m}$ y $0.5 \mu\text{m}$, respectivamente), y los comparamos con los mismos compuestos sintetizados a temperaturas de síntesis más altas. Las muestras obtenidas son ferromagnéticas para grados de dopaje $x \geq 0.15$ en el caso de la serie de lantano, mientras que en el caso de las series de neodimio y gadolinio lo son para $x \geq 0.20$. En cuanto a su resistividad eléctrica, ésta decrece con el incremento del grado de dopaje, apareciendo unas interesantes transiciones metal-aislante en función de la temperatura para grados de dopaje $0.20 < x \leq 0.45$ en la serie de lantano y para $x = 0.40$ en la serie de neodimio. Dichas transiciones son muy sensibles a la aplicación de corriente eléctrica y a su polaridad, así como a la presencia de campos magnéticos, que da lugar comportamientos peculiares.

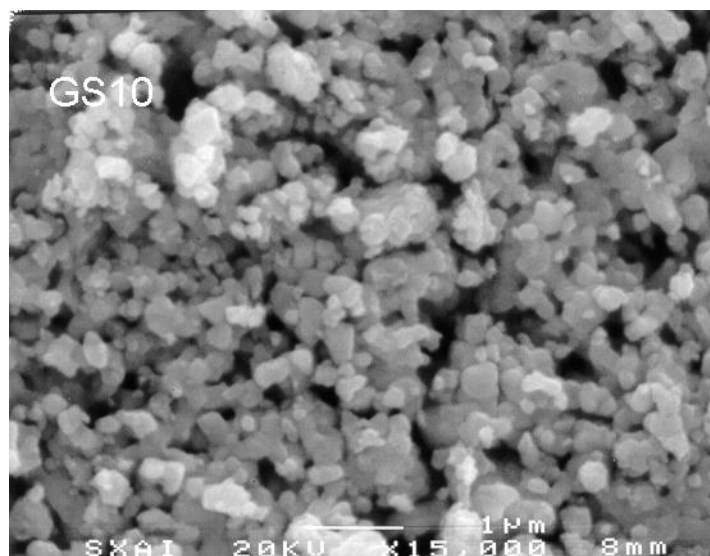


Fig. 3.1. Fotografía de SEM del compuesto $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$

3.2 PECULIARITIES IN THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln^{3+} : La^{3+} , M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; Ln^{3+} : Nd^{3+} , M^{2+} : Sr^{2+})

Resumen. En este trabajo estudiamos las propiedades eléctricas y magnéticas de las series de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln^{3+} : La^{3+} , M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; Ln^{3+} : Nd^{3+} , M^{2+} : Sr^{2+}), prestando una especial atención a los compuestos ferromagnéticos que muestran transiciones metal-aislante (M-I) en función de la temperatura: en el caso de la serie de lantano en el intervalo composicional $x=0.2-0.3$, y en la serie de neodimio para $x=0.40$. Las propiedades de magneto-transporte de estos materiales son muy peculiares e interesantes ya que muestran comportamientos diódicos y efectos de relajación que son especialmente importantes en los compuestos de la serie de neodimio. Además muestran efectos magnetorresistivos a la temperatura de las transiciones M-I, así como efectos de envejecimiento temporal. Discutimos todos estos resultados considerando que estas perovskitas de cobalto dopadas presentan una estructura electrónica inhomogénea, y teniendo en cuenta la influencia del ion lantánido sobre dichas propiedades.

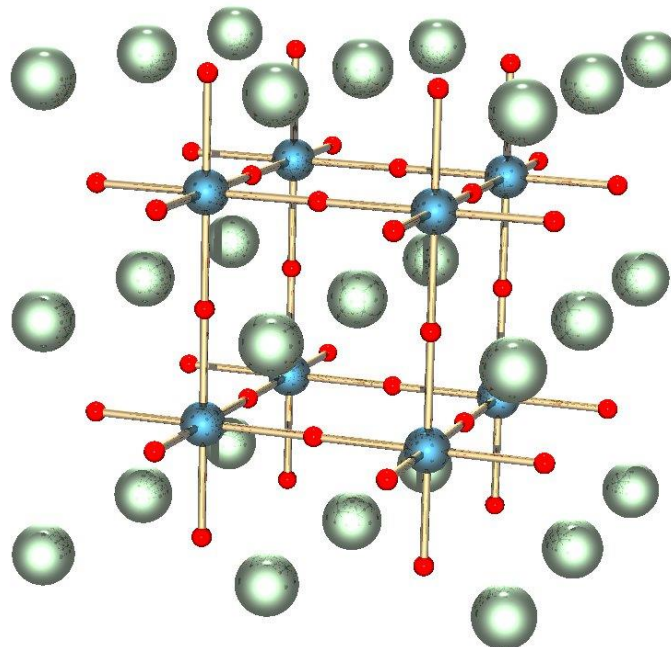


Fig. 3.2. Representación de la estructura perovskita.

3.3 ROLE OF THE RARE-EARTH ON THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT PEROVSKITES

Resumen. En este trabajo estudiamos las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales de fórmula general $R_{1-x}Sr_xCoO_3$ (R: La, Pr, Nd, Gd) ($0 \leq x \leq 0.50$), encontrando que los sistemas con tierras raras con un momento angular $L \neq 0$, presentan valores de campo coercitivo más elevados. Dichos valores son máximos para los sistemas de neodimio (el de mayor L) y mucho más pequeños para los sistemas con gadolinio y lantano ($L=0$). Interpretamos que dicho resultado es debido a la contribución del acoplamiento L-S de la tierra rara a la anisotropía magnética del sistema. Por otra parte encontramos que la conductividad eléctrica de las muestras aumenta con el grado de dopaje en estroncio, pero decrece al aumentar el número atómico de la tierra rara. Atribuimos dicha disminución a la contracción en el tamaño del ión lantánido, que aumenta las distorsiones de la red, así como al efecto de la tierra rara sobre el estado de espín de los iones cobalto.



Fig. 3.3. Fotografía de diferentes tierras raras.

3.4 SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, MAGNETISM AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ PEROVSKITES

Resumen. En este trabajo preparamos materiales policristalinos y monofásicos del sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ usando el método de descomposición de nitratos y estudiamos como evoluciona su estructura cristalina, así como sus propiedades magnéticas y de transporte al aumentar el grado de dopaje en estroncio. En este contexto hemos encontrado que los compuestos de esta serie cristalizan con una estructura perovskita tipo GdFeO_3 , cuyo volumen de celda aumenta al crecer el grado de dopaje (x). Desde el punto de vista magnético, el aumento del grado de dopaje (x) hace que los compuestos evolucionen hacia un comportamiento ferromagnético, volviéndose ya ferromagnéticos para $x > 0.20$ con una $T_c \sim 225$ K. Paralelamente, su conductividad eléctrica crece progresivamente con el aumento del grado de dopaje. Y mientras que para $x \leq 0.30$ los materiales son semiconductores, el compuesto con $x=0.40$ muestra una transición metal-aislante en función de la temperatura ($T_{MI} \sim 160$ K).

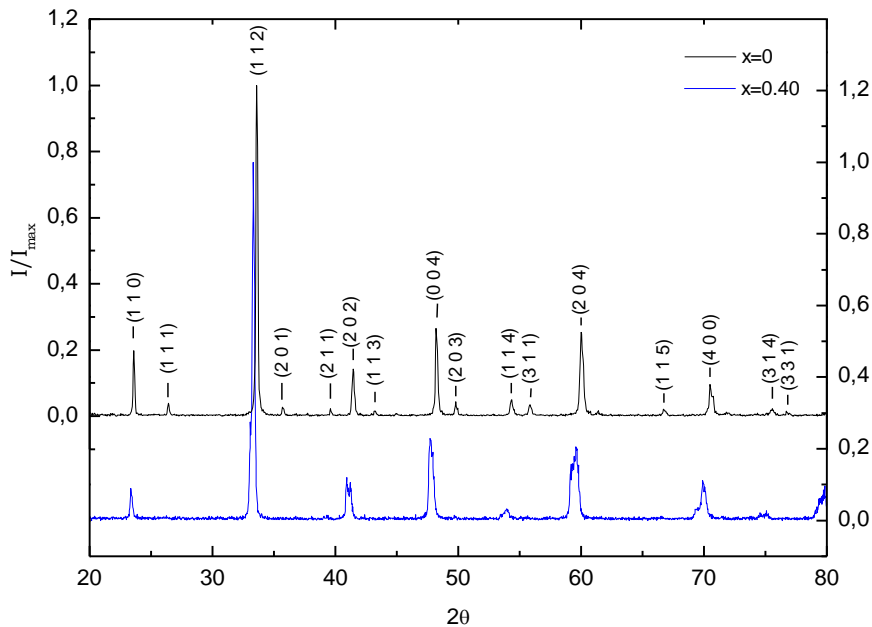


Fig. 3.4. Difractograma de rayos X de los compuestos de la serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ con $x=0$ y $x=0.40$

3.5 MAGNETOTRANSPORT IN $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.30$) PEROVSKITES

Resumen. En este trabajo mostramos las propiedades de magneto-transporte de los materiales de fórmula general $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.30$). Estos compuestos son semiconductores y muestran una transición magnética en $T_c \approx 160$ K asociada al establecimiento de orden magnético en los iones cobalto dentro de clusters superparamagnéticos, que tienen una temperatura de bloqueo $T_B < T_c$. Un resultado especialmente interesante es que las muestras más resistivas presentan una magnetorresistencia bastante elevada a bajas temperaturas: $\text{MR}_{\text{max}}(x=0.10) \approx -16\%$ a $T=4.2$ K bajo $H_{\text{max}}=40$ kOe. Explicamos la magnetorresistencia negativa observada teniendo en cuenta la estructura electrónica inhomogénea en estos compuestos, así como la presencia de una subred paramagnética de iones Gd^{+3} , la cual a bajas temperaturas influye en los iones cobalto de los clusters superparamagnéticos, provocando un aumento en el tamaño de las regiones ricas en huecos y en la probabilidad de salto de los portadores de carga.

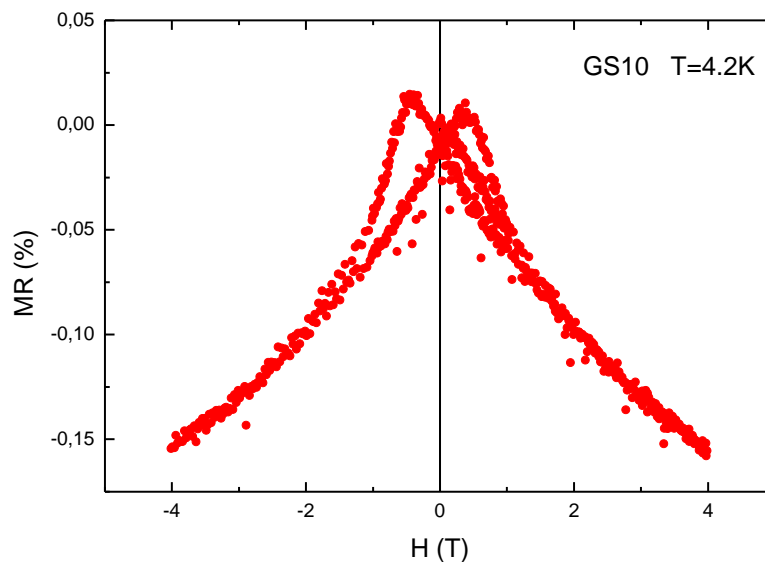


Fig. 3.5. Representación gráfica de la magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado en el compuesto $\text{Gd}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CoO}_3$.

4. DISCUSIÓN GENERAL

La ciencia está hecha de datos, como una casa de piedras.
Pero un montón de datos no es ciencia
más de lo que un montón de piedras es una casa.

Henri Poincaré

A continuación realizaremos una discusión conjunta e integradora de los resultados obtenidos en las distintas series de perovskitas de cobalto estudiadas, empezando por aspectos sintéticos, continuando por aspectos estructurales y morfológicos, y finalizando la discusión con las propiedades de magneto-transporte.

Hemos utilizado y optimizado tres métodos de química “suave” para la preparación de distintas series de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) ($\text{M}^{+2} = \text{Ca, Sr, Ba}$) en el intervalo composicional $0 \leq x \leq 0.50$ como materiales policristalinos, monofásicos, con tamaño de partícula pequeño y homogéneo,.

En la siguiente tabla mostramos los compuestos obtenidos indicando el método de síntesis, el intervalo composicional y el tamaño de partícula observado.

Método de síntesis	Ln^{+3}	M^{+2}	Intervalo composicional	Tamaño de partícula (μm)
Combustión	La	Sr	$0 \leq x \leq 0.45$	0.2
Descomposición de nitratos	La	Ca	$0 \leq x \leq 0.30$	3.5
	La	Sr	$0 \leq x \leq 0.50$	0.5
	La	Ba	$0 \leq x \leq 0.30$	2
	Nd	Sr	$0 \leq x \leq 0.40$	0.5
Pechini	Pr	Sr	$0 \leq x \leq 0.50$	0.5-2
	Gd	Sr	$0 \leq x \leq 0.50$	1-2

Tabla 4.1. Resumen de las distintas series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ obtenidas.

El método de combustión, siendo una técnica novedosa en la síntesis de estos compuestos, nos ha permitido preparar la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$) como muestras policristalinas y monofásicas a una temperatura relativamente baja, de 800°C , lo que nos permitió obtener un tamaño de partícula muy pequeño, de tan solo $\sim 0.2 \mu\text{m}$.

El método de descomposición de nitratos, aun siendo una técnica relativamente sencilla nos ha permitido obtener las series $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$); $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$); $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) y $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.40$), como muestras policristalinas. Estas están constituidas por partículas aproximadamente esféricas, homogéneas y de un tamaño relativamente pequeño, $\sim 0.5 \mu\text{m}$ de diámetro en

el caso de las series dopadas con Sr^{+2} , mientras que en el caso de las otras dos series el tamaño de partícula es mayor debido al empleo de tratamientos térmicos más largos y de temperaturas más elevadas, siendo el diámetro de estas partículas de $3.5 \mu\text{m}$ en el caso de las muestras dopadas con Ca^{+2} y de $2 \mu\text{m}$ en el caso de las muestras dopadas con Ba^{+2} .

No obstante, mediante la técnica de descomposición de nitratos no hemos conseguido preparar las muestras más altamente dopadas de las series, a excepción de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Ello se debe probablemente, a que no se logra una mezcla inicial suficientemente buena, y un precursor lo suficientemente reactivo como para lograr que todos los cationes entren a formar parte de la estructura perovskita sin que se produzca segregación de fases. Una de las causas fundamentales de tal segregación es que al tratar de aumentar el grado de dopaje en estos compuestos se fuerza al cobalto a adoptar estados de oxidación más altos (mayor proporción de Co^{+4} frente a Co^{+3}), hecho relativamente poco favorable, contra el que el sistema puede reaccionar formando otras fases alternativas termodinámicamente estables, tales como Ln_xO_y y $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$.

Por otra parte, el método de Pechini, siendo un método relativamente más complejo, nos permitió la obtención de las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ como fases puras en todo el intervalo composicional $0 \leq x \leq 0.50$.

Dado que la duración de los tratamientos utilizados a 900°C y 950°C fue más larga que en los métodos anteriores, los materiales policristalinos obtenidos presentaron un tamaño de grano mayor. Así, en las muestras de la serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ se ha producido ya una sinterización parcial entre las partículas, obteniéndose plaquetas de $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$ de largo. Y en la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, el tamaño de las partículas oscila entre $0.5\text{-}2 \mu\text{m}$. En este último caso el tamaño heterogéneo de las partículas obtenidas no se debe a las características del método de síntesis utilizado sino que muy probablemente es consecuencia de la existencia de un pequeño gradiente térmico en la zona del horno donde se han tratado las muestras, produciéndose un calentamiento no completamente homogéneo de las mismas: aquellas zonas de la muestra que hayan estado sometidas a una temperatura más alta habrán podido crecer más mientras que aquellas en las que el calentamiento haya sido un poco inferior las partículas habrán aumentado menos tamaño.

Por otro lado, independientemente del método de síntesis utilizado y de la serie concreta preparada se observa que a medida que aumentamos el grado de dopaje las

muestras tienden a perder oxígeno y convertirse en fases no estequiométricas. Ello se debe, nuevamente, a la poca tendencia que tiene el cobalto a estar en estado de oxidación formal cuatro. Como cuando sustituimos parcialmente el Ln^{+3} trivalente por el catión divalente M^{+2} estamos induciendo la aparición de valencia mixta +3 y +4 en el compuesto y aumentando la proporción de Co^{+4} , el sistema puede reaccionar para rebajar ésta eliminando oxígeno de la estructura y dando lugar a fases no estequiométricas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ donde el estado de oxidación del cobalto es menor.

De las distintas series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ estudiadas, las series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ son las que tienen grados de no estequiometría en oxígeno menores (a excepción de la serie preparada por el método de combustión), y la deficiencia en oxígeno tiende a aumentar al disminuir el tamaño de la tierra rara en la posición A, aspecto que seguramente está también relacionado con el grado de estabilidad y de distorsión de la estructura perovskita en cada uno de los casos, aspecto que trataremos seguidamente.

Por otro lado, el método de síntesis empleado también va a condicionar notablemente el grado de no estequiometría en oxígeno de los compuestos obtenidos. Así en la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ preparada por el método de combustión, las muestras más altamente dopadas muestran un mayor grado de no estequiometría que las análogas preparadas por el método de descomposición de nitratos. Esto se puede deber, a que al disminuir el tamaño de partícula estamos aumentando la superficie específica y favoreciendo la pérdida de oxígeno. Además, las muestras preparadas por el método de combustión no han sido sometidas a un enfriamiento lento tras el tratamiento térmico como si ocurre en el caso de las muestras preparadas por el método de descomposición de nitratos, parámetro que también favorece que se pueda recuperar el oxígeno perdido en alta temperatura.

Y como ya hemos comentado antes, dado que una variación en el contenido de oxígeno provoca cambios en los estados de oxidación del cobalto que a su vez afectan a la estructura electrónica del sistema, esto puede explicar la diversidad de resultados encontrados en la bibliografía sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de las series $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

En cuanto a la estructura cristalina de estos compuestos hay que indicar, en primer lugar, que ninguno de ellos presenta la estructura perovskita ideal, sino que todos ellos sufren distorsiones más o menos pronunciadas.

Para valorar su grado de desviación respecto a la estructura ideal hemos calculado y comparado los factores de tolerancia de los compuestos “madre” LnCoO_3 ($\text{Ln}^{+3} = \text{La}^{+3}, \text{Pr}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Gd}^{+3}$). Para ello hemos utilizado las tablas de radios iónicos de Shannon y Prewitt⁶⁸ teniendo en cuenta el índice de coordinación del ión.

En ellas, el radio iónico del La^{+3} en índice de coordinación doce es $^{XII}r_{(\text{La}^{+3})} = 1.36 \text{ \AA}$ y el radio iónico del Nd^{+3} en índice de coordinación doce es $^{XII}r_{(\text{Nd}^{+3})} = 1.27 \text{ \AA}$. En el caso del Pr^{+3} y Gd^{+3} , como no aparece tabulado su radio iónico para índice de coordinación doce, lo hemos calculado por extrapolación de la variación del radio iónico con el número de coordinación obteniendo los siguientes valores: $^{XII}r_{(\text{Pr}^{+3})} = 1.31 \text{ \AA}$ y $^{XII}r_{(\text{Gd}^{+3})} = 1.22 \text{ \AA}$.

Mientras que el radio iónico del ión óxido (O^{2-}) es 1.40 \AA . En cuanto al radio del ión cobalto trivalente, éste depende de su configuración de espín de modo que el radio del Co(III) en configuración de espín bajo e índice de coordinación seis es $^{VI}r_{[\text{Co(III)} \text{ l.s.}]} = 0.55 \text{ \AA}$ mientras que el correspondiente radio del Co^{+3} en configuración de espín alto es $^{VI}r_{[\text{Co}^{+3} \text{ h.s.}]} = 0.61 \text{ \AA}$.⁶⁸

Dado que en estos compuestos son posibles distintas configuraciones de espín del cobalto hemos hecho los cálculos para dos posibles supuestos:

- a) Que en el compuesto todo el Co(III) está en configuración de espín bajo.
- b) Que en el compuesto la proporción relativa de Co(III) en configuración de espín bajo y de Co^{+3} en configuración de espín alto sea 50%:50%.

Los valores del factor de tolerancia obtenidos para ambos casos se resumen en la siguiente tabla:

Ln^{+3}	La^{+3}	Pr^{+3}	Nd^{+3}	Gd^{+3}
(a) 100% Co(III)	1.00	0.98	0.97	0.95
(b) 50% Co(III) :50% Co^{+3}	0.98	0.96	0.95	0.93

Tabla 4.2. Factores de tolerancia (t) para las muestras LnCoO_3 ($\text{Ln}^{+3} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), tomando como referencia $^{XII}r_{(\text{La}^{+3})} = 1.36 \text{ \AA}$ y $^{XII}r_{(\text{Nd}^{+3})} = 1.27 \text{ \AA}$ y calculando por extrapolación $^{XII}r_{(\text{Pr}^{+3})} = 1.31 \text{ \AA}$ y $^{XII}r_{(\text{Gd}^{+3})} = 1.22 \text{ \AA}$.

Como se puede observar, en ambos supuestos (a) y (b), al disminuir el tamaño del ión lantánido disminuye el factor de tolerancia, y por tanto aumenta el grado de distorsión que presentan estas estructuras.

Así, en el caso del compuesto LaCoO_3 la distorsión estructural es la más pequeña de toda esta serie, presentando una simetría roboédrica $R3c$ con parámetros de celda a_R y α_R .

El compuesto PrCoO_3 sigue presentando también una distorsión estructural pequeña, pero lo suficientemente importante como para hacer que su celda unidad sea una superestructura de la perovskita cúbica simple ($a_c = 3.8 \text{ \AA}$), en la que los ejes **a**, **b** y **c** han doblado su valor con respecto a ésta ($\approx 2a_c \times \approx 2a_c \times \approx 2a_c$).

El grado de distorsión aumenta todavía más en el caso de los compuestos NdCoO_3 y GdCoO_3 , que pasan a presentar estructuras tipo GdFeO_3 ² con parámetros de celda $\approx \sqrt{2} a_c \times \approx \sqrt{2} a_c \times \approx 2 a_c$.

Ahora, vamos a analizar qué ocurre desde el punto de vista estructural cuando dopamos estos compuestos LnCoO_3 con un mismo catión divalente.

En el caso de que $M = \text{Sr}^{+2}$, observamos que aparecen modificaciones en la estructura cristalina inicial. Así aunque se mantiene el mismo tipo de celda que en el compuesto sin dopar, los parámetros estructurales cambian.

En general observamos que **a**, **b** y **c** y el volumen crecen al aumentar el contenido en estroncio de las muestras en las series de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. En el caso de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ el ángulo romboédrico decrece hacia el valor de 60° correspondiente ya a una simetría cúbica. La gran excepción a esta tendencia general se produce en el sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, en el que se observa para $x > 0.35$ una disminución de los parámetros y volumen reticular al aumentar el grado de dopaje.

Para interpretar estas variaciones hay que tener en cuenta qué ocurre desde el punto de vista estructural cuando dopamos estos compuestos LnCoO_3 con estroncio:

- Por un lado estamos sustituyendo parcialmente los iones lantánido, de menor tamaño, por iones Sr^{+2} de mayor tamaño ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{XII}} = 1.44 \text{ \AA}$)⁶⁸ lo que tenderá a expandir la celda.
- Por otro, al sustituir un ión trivalente por otro divalente estamos forzando la oxidación del cobalto trivalente a cobalto tetravalente, de menor tamaño ($r_{\text{Co}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.53 \text{ \AA}$)⁶⁸, lo que tendería a contraer la celda.

- Además, si como consecuencia de dicho dopaje se produce pérdida de oxígeno -como ocurre en estos compuestos para $x > 0.20$ - y formación de vacantes aniónicas, la celda tenderá a expandirse debido a repulsiones entre los cationes del entorno de los defectos aniónicos.

El tipo de variación que experimenta la estructura dependerá por tanto de cual de estos factores predomine.

A la vista de los resultados obtenidos el primero de dichos factores parece ser el más importante en el caso de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.35$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.40$) y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), estando reforzado por el tercer factor en los compuestos con alto contenido en estroncio.

Por su parte, en las muestras $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con alto contenido en estroncio ($x > 0.35$), en las que los análisis iodométricos mostraban una menor no estequiometría en oxígeno que en los compuestos equivalentes con $\text{Ln}^{+3} = \text{Nd}^{+3}$ y Gd^{+3} , el segundo factor parece ser el predominante y responsable de la contracción de la celda.

También es interesante mencionar aquí, que dentro de las estructuras tipo GdFeO_3 -que presentan las series $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ - se conocen dos variedades denominadas O y O' respectivamente.

La estructura tipo O aparece cuando la deformación de la red es relativamente pequeña y se caracteriza porque sus parámetros de celda siguen la relación $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$.

Por su parte, la estructura tipo O' aparece cuando la deformación de la red es grande y se caracteriza porque la relación entre sus parámetros de celda es la siguiente: $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$.

A la vista de nuestros resultados, tanto la serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.40$) como la $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) presentan estructura GdFeO_3 tipo O en todo el intervalo composicional estudiado.

Otro aspecto importante que conviene analizar es la variación de los parámetros y volumen reticular de los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, para una concentración dada, en función de los distintos iones $\text{Ln}^{+3} = \text{La}^{+3}, \text{Pr}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Gd}^{+3}$.

Para hacer estas comparaciones resulta muy conveniente calcular el parámetro de red pseudocúbico (a'), que representa el parámetro reticular de una celda unidad cúbica que contenga una única unidad ABO_3 , y que se puede definir como:

$$a' = \left(\frac{V}{z} \right)^{\frac{1}{3}}$$

donde V es el volumen de la celda unidad y z es el número de unidades ABO_3 en la celda unidad del cristal, que para la distorsión romboédrica sería $z = 2$, para la estructura tipo $GdFeO_3$ es $z = 4$ y para la celda doble de la serie $Pr_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ es $z = 8$.

En la figura 4.1 se comparan los valores obtenidos para las distintas series. Como se puede observar, el parámetro reticular es tanto menor cuanto más pequeño es el ión lantánido, y salvo en el caso de los compuestos $Pr_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ con $x > 0.35$, aumentan con el grado de dopaje.

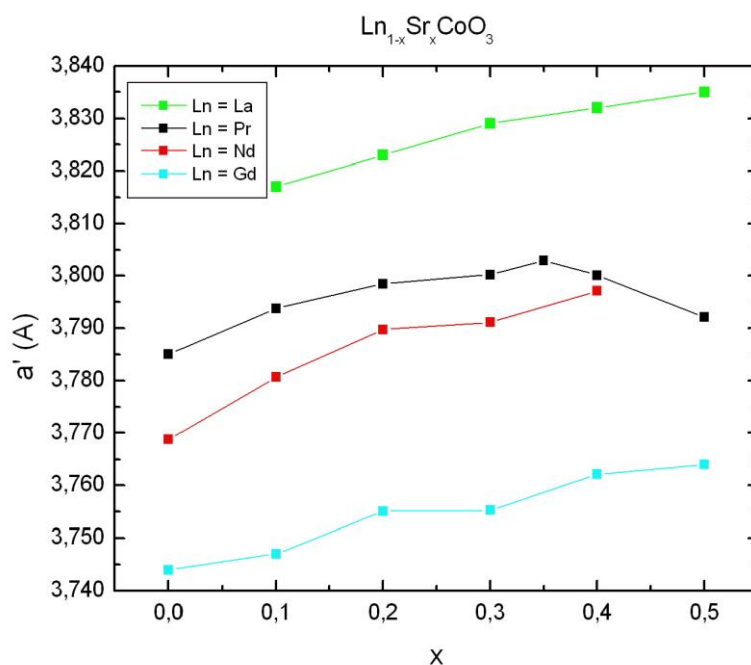


Fig. 4.1. Variación del parámetro pseudocúbico (a') en las series $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd$) en función del grado de dopaje (x).

Otro aspecto a tener en cuenta es la influencia de la naturaleza del catión divalente que actúa como dopante sobre la estructura cristalina de estos compuestos. Así observamos que en las series $La_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ ($M^{+2} = Ca, Sr, Ba$) para un grado de dopaje dado, el grado de distorsión de la red disminuye en el sentido $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta} > La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta} > La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$, lo que se explica si tenemos en cuenta el tamaño de los cationes divalentes ($r_{Ba^{+2}}^{XII} = 1.61 \text{ \AA} > r_{Sr^{+2}}^{XII} = 1.44 \text{ \AA} > r_{Ca^{+2}}^{XII} = 1.34 \text{ \AA}$) y

$r_{\text{La}^{+3}}^{\text{XII}} = 1.36 \text{ \AA}$) y el hecho que el factor de tolerancia (t) aumenta con el tamaño de los cationes de las posiciones A evolucionando hacia la estructura cúbica ideal.

En cuanto al parametro de celda α_R , además de variar con el grado de dopaje (x), se ve influenciado por el tamaño del catión divalente dopante, así:

- Al sustituir parcialmente los iones lantánido (La^{+3}) por los iones Sr^{+2} y Ba^{+2} de mayor tamaño, la celda tendrá a expandirse. Mientras que la sustitución por los iones Ca^{+2} , que son prácticamente del mismo tamaño, apenas afectará al volumen de la celda.
- Sin embargo, al sustituir un ión trivalente por otro divalente estamos forzando la oxidación del cobalto trivalente a cobalto tetravalente, de menor tamaño ($r_{\text{Co}^{(III)}}^{\text{VI}} = 0.55 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{+3}}^{\text{VI}} = 0.61 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{+4}}^{\text{VI}} = 0.53 \text{ \AA}$)⁶⁸, lo que tendería a contraer la celda.
- Además, si como consecuencia de dicho dopaje se produce pérdida de oxígeno y formación de vacantes aniónicas, la celda tenderá a expandirse debido a las repulsiones entre cationes del entorno de los defectos aniónicos.

El tipo de variación que experimenten los parámetros de celda de las estructuras dependerá por lo tanto de cual de estos factores predomine.

Así, en el caso de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, los parámetros aumentan ligeramente con el grado de dopaje (x), indicando que el primer factor, reforzado por el tercero en los compuestos con $x \geq 0.20$, son los predominantes.

Por su parte, en las series dopadas con calcio y bario estudiadas, las variaciones del parámetro reticular son muy pequeñas. De ello se deduce que en el caso de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ predominaría el primer factor, posiblemente porque el segundo y tercer factor se contrarrestarían entre si. Y en el caso de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ se produciría una compensación de la suma del primer y tercer factor con el segundo factor, compensándose entre ellos y dando lugar a que no varíe el parámetro reticular.

En cuanto a las propiedades electrónicas de estos sistemas, una primera observación general para el caso de un mismo catión dopante, es que en cada una de las distintas series preparadas a medida que se sustituye parcialmente el Ln^{+3} por M^{+2} induciendo por tanto valencia mixta en el cobalto, los electrones de valencia, que inicialmente estaban en un régimen localizado, comienzan a evolucionar hacia un

régimen itinerante. No obstante, de los resultados obtenidos también se deduce que las bandas de energía que se forman son relativamente estrechas, existiendo correlaciones importantes entre los electrones de valencia que inducen paso, a ciertas concentraciones de dopante (x), la aparición de orden ferromagnético.

A continuación analizaremos la influencia de los iones lantánido y los cationes dopantes divalentes sobre dichas propiedades empezando por el magnetismo y continuando por sus propiedades de transporte.

Así, en cuanto a las propiedades magnéticas más destacadas de las cuatro series de cobaltitas dopadas con estroncio $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), cabe mencionar:

- La configuración de espín del cobalto: los resultados de $\chi(T)$ y $M(H)$ muestran que al disminuir el tamaño del ión Ln^{+3} se favorece progresivamente una configuración de espín más baja en el cobalto.

En efecto, para una misma concentración de dopante se encuentra que los momentos magnéticos efectivos del cobalto descienden. Y en este contexto cabe recordar que los momentos magnéticos efectivos del cobalto trivalente en estado de espín bajo, intermedio y alto, y del cobalto tetravalente en estado de espín bajo son: $\mu_{\text{eff}}[\text{Co(III)}]=0$, $\mu_{\text{eff}}[\text{Co(III)}] \approx 2.8 \mu_B$, $\mu_{\text{eff}}[\text{Co}^{+3}] \approx 4.9 \mu_B$ y $\mu_{\text{eff}}[\text{Co}^{+4}] \approx 1.7 \mu_B$. Por tanto, cuanto más cobalto trivalente en estado de espín bajo haya en el compuesto más pequeño será su momento magnético efectivo; o lo que es lo mismo, un momento magnético efectivo menor implica un estado de espín más bajo para el cobalto.

Esa tendencia también se refleja en los valores de susceptibilidad máxima y magnetización máxima, que disminuyen en el mismo sentido $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta} > \text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta} > \text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta} > \text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ como podemos observar en la siguiente figura:

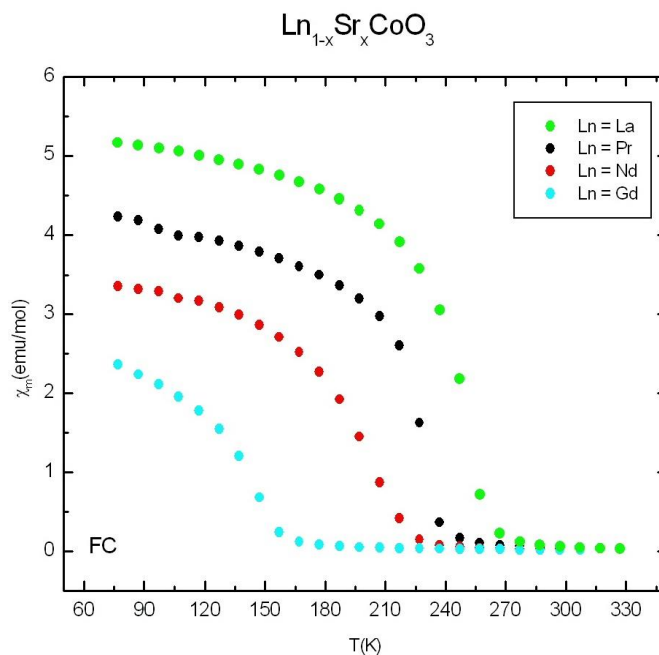


Fig. 4.2. Dependencia de la susceptibilidad magnética molar (en condiciones FC) con la temperatura de las muestras más altamente dopadas de las series $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.50$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ y $x = 0.40$ para $\text{Ln} = \text{Nd}$)

- La concentración crítica de dopante a la que se alcanza la percolación magnética: varía ligeramente en las distintas series y es $x=0.20$ en el caso de las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, y $x=0.30$ en el caso de la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Estos resultados difieren de los recogidos en la bibliografía, en la que se indica que en las cuatro series las muestras con $x>0.15$ son ya ferromagnéticas²⁶.

- La temperatura de Curie que presentan los compuestos ferromagnéticos cambia marcadamente de una serie a otra.

Así, en el sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ se observa que la temperatura de Curie depende del grado de dopaje y varía entre $T_c(x=0.30)= 180 \text{ K}$ y $T_c(x=0.50)= 250 \text{ K}$.

Mientras que, según nuestros estudios la temperatura de Curie de las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ apenas cambia con el grado de dopaje, hecho que podría interpretarse como consecuencia de la existencia de una segregación de fases a nivel electrónico en los compuestos⁴³, siendo sus valores: $T_c(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 250 \text{ K}$, $T_c(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 190 \text{ K}$ y $T_c(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 160 \text{ K}$. Es decir, las

temperaturas de Curie máximas descienden al disminuir el tamaño de la tierra rara (fig.4.2).

Estos resultados difieren también de los encontrados por otros autores²⁶, en muestras cerámicas, en las que la temperatura de Curie aumenta con el grado de dopaje siendo sus valores inferiores a los nuestros. Por ejemplo según dichos datos²⁶ $T_c(\text{Nd}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_3)=90\pm 10$ K, que aumenta hasta $T_c(\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{CoO}_3)=190\pm 15$ K.

En este contexto cabe decir que el origen de tales discrepancias puede deberse a diferencias en las características de las muestras, tales como su contenido en oxígeno y/o una diferente distribución de estroncio en la estructura.

- Características magnéticas (campo coercitivo, magnetización remanente,...) de los materiales ferromagnéticos: Los resultados obtenidos muestran que el orden magnético cooperativo que se establece afecta únicamente a la subred del metal de transición, y que los iones Ln^{+3} no participan en el mismo. Sin embargo, su presencia en los compuestos afecta marcadamente a las características magnéticas de éstos tales como la magnetización remanente (M_{rem}) y el campo coercitivo (H_c) (Figuras 4.3, 4.4 y 4.5). Así se observa que mientras que los materiales ferromagnéticos de las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ se pueden considerar magnéticamente “duros”¹⁰ (con altos valores de M_{rem} , H_c , ...), especialmente para $x\approx 0.30$, los compuestos ferromagnéticos de los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ son mucho más “blandos”¹⁰ (con M_{rem} y H_c menores).

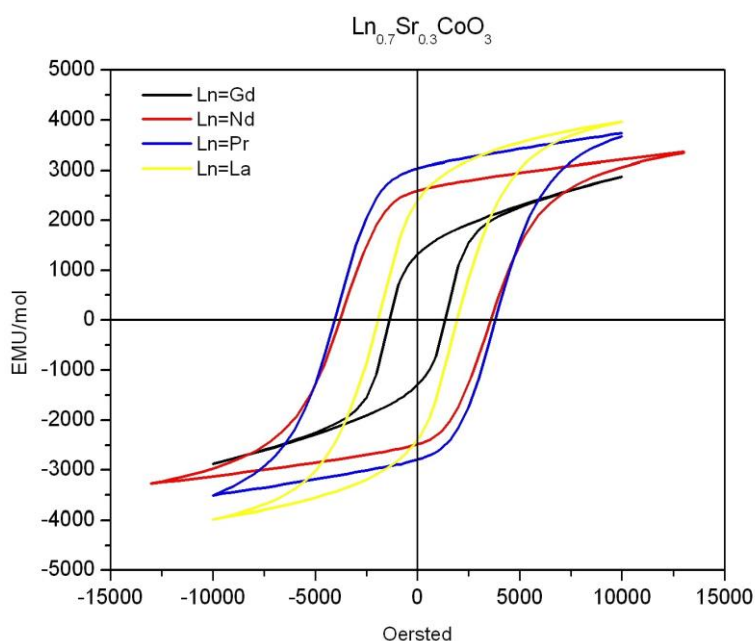


Fig. 4.3. Ciclos de histéresis de las muestras $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$

Estas diferencias se deben a que, mientras que los iones Nd^{+3} y Pr^{+3} tienen un momento angular orbital grande ($L=3$ y 5 , respectivamente)¹⁰, lo que implica una anisotropía magnetocristalina grande, y dificultad para variar la dirección de los momentos, el momento angular orbital del La^{+3} y Gd^{+3} es cero¹⁰, por lo que los procesos magnéticos son más fácilmente reversibles en estos dos últimos sistemas.

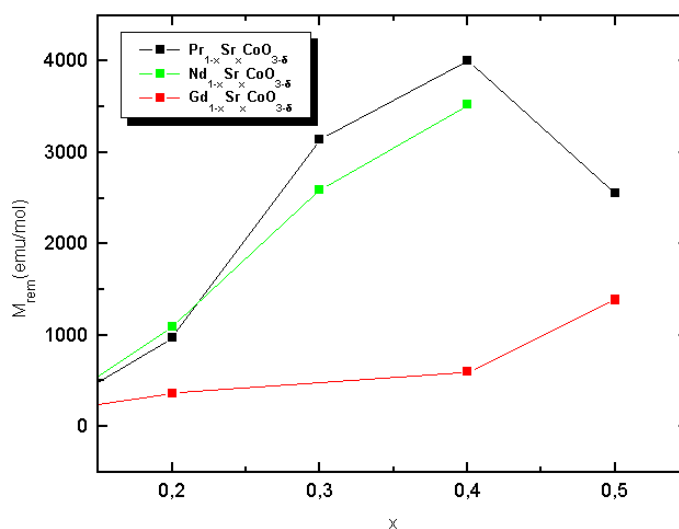


Fig. 4.4. Variación de la magnetización remanente en función del grado de dopaje en las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

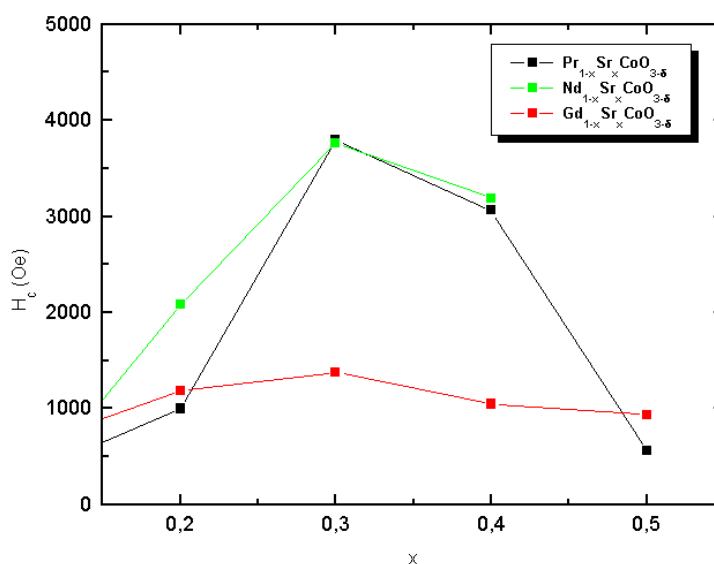


Fig. 4.5. Variación del campo coercitivo en función del grado de dopaje en las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

En cuanto a la influencia de la naturaleza del catión dopante sobre las propiedades magnéticas de estos sistemas, estudiamos tres series de cobaltitas de lantano dopadas con tres tipos de cationes divalentes diferentes, $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), y de nuevo encontramos un paralelismo con los resultados obtenidos en función del ión lantánido.

En las tres series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) se observa de nuevo que al sustituir el lantano por un catión divalente los materiales evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético, pasando por toda una serie de situaciones intermedias (vidrios de espín, “cluster-glass”, etc.). Dependiendo de la serie concreta, e incluso del método utilizado para prepararla, dicha evolución se produce de un modo más o menos rápido, variando los intervalos composicionales en los que se manifiestan dichos comportamientos. No obstante, las similitudes entre todas ellas son evidentes.

- Para un grado de dopaje dado (x) los momentos magnéticos efectivos del cobalto (μ_{eff}) en las distintas series, así como la magnetización máxima varía en el orden $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3 > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3 > \text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (fig. 4.6).

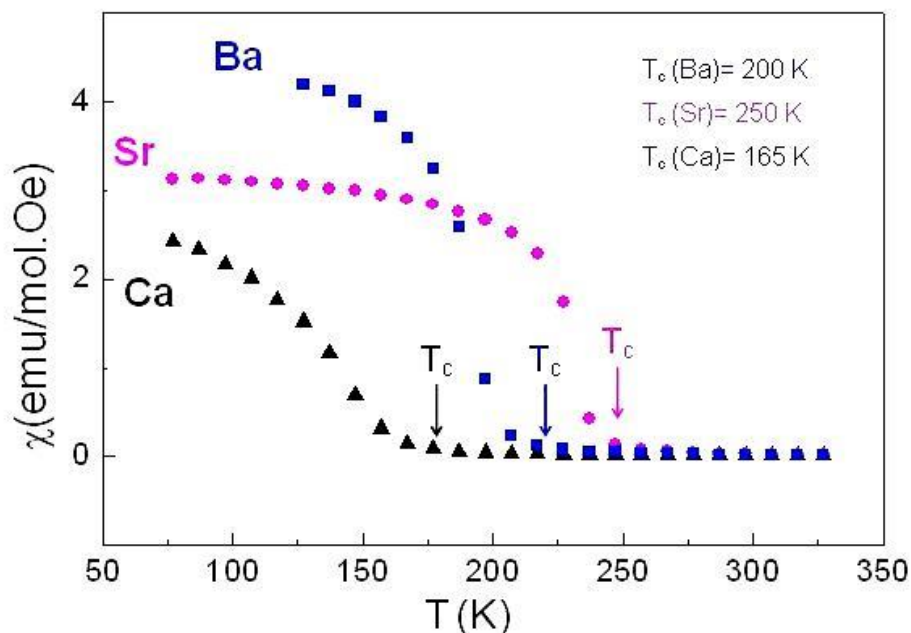


Fig. 4.6. Dependencia de la susceptibilidad magnética molar (en condiciones FC) con la temperatura de las series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Esto se debe a que en ese mismo sentido disminuye el grado de interacción magnética entre los iones cobalto y su configuración de espín se hace más baja al aumentar la acidez del catión divalente.

- La concentración crítica para alcanzar la percolación magnética varía en el sentido $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3 < \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3 < \text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$.

En cuanto a las propiedades eléctricas de las distintas series $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Gd) conviene destacar:

- En todas las series se produce una disminución de la resistividad eléctrica al aumentar el grado de dopaje, produciéndose una evolución progresiva hacia un comportamiento metálico.

- La velocidad con la que se produce dicha evolución en función del grado de dopaje es distinta en las cuatro series, y tanto más lenta cuanto más pequeño es el ión lantánido.

Así, encontramos que en la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores cuando $x < 0.20$, los compuestos con $x=0.20$ y 0.25 presentan una transición aislante-metal-aislante (I-M-I) en función de la temperatura, conocido como comportamiento semiconductor reentrante (RSB) y para $x \geq 0.30$ son ya metálicos.

En la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores cuando $x \leq 0.30$, el compuesto con $x=0.35$ experimenta una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura y los compuestos con $x=0.40$ y $x=0.50$ son metálicos. Estos resultados difieren de los obtenidos por otros autores^{27,48}, que encuentran comportamiento semimetálico para $x \geq 0.25$ ²⁷ o comportamiento metálico para $x \geq 0.30$.⁴⁸

En el caso del sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ nuestros datos indican que cuando $x \leq 0.30$ las muestras son semiconductoras y cuando $x=0.40$ el compuesto experimenta una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura, si bien otros autores encuentran que para $x \geq 0.30$ las muestras son ya metálicas.

Finalmente, nuestros datos sobre la serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ indican que para $0 \leq x \leq 0.50$ no se llega a alcanzar el comportamiento metálico sino que todas las muestras son semiconductoras en dicho intervalo composicional. No obstante, según otros autores el compuesto con $x=0.50$ presenta una conductividad independiente de la temperatura.⁵⁰

Nuevamente, estas discrepancias entre nuestros resultados y los de otros autores podrían deberse a diferencias entre las muestras preparadas mediante distintos métodos: diferencias en características tanto “intragranulares” (contenido en oxígeno, distribución de estroncio, etc.) como “intergranulares” (tamaño de partícula, microestructura de las fronteras de grano, etc.).

- También merece especial atención el hecho de que en las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ aparecen compuestos que experimentan una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura, comportamiento que no había sido observado antes por otros autores en muestras cerámicas. Dichos compuestos son especialmente sensibles a la polaridad de la corriente eléctrica, mostrando comportamientos “diódicos” peculiares.

- Además, en estos compuestos también se observa “envejecimiento” de sus propiedades eléctricas, o sea una evolución temporal de las curvas de resistividad eléctrica en función de la temperatura.

- También hay que destacar la influencia del campo magnético sobre la resistividad de dichos compuestos con transición metal-aislante ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{3-\delta}$), que da lugar a respuestas magnetorresistivas negativas, entre 1-3% a $T \approx T_{M-I}$ y campos magnéticos de tan solo 9 kOe.

- Por otro lado también destacar la gran magnetorresistencia negativa que presentan los compuestos $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $0 < x \leq 0.30$, con un valor máximo de -16% a una $T = 4.2$ K y campos magnéticos de 40 kOe en el caso de las muestras con $x = 0.10$.

En cuanto a la influencia del catión dopante ($M^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) sobre las propiedades eléctricas en la serie $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, de nuevo encontramos un paralelismo respecto a las anteriores series, destacando:

- En todas las series se produce una disminución de la resistividad eléctrica al aumentar el grado de dopaje, produciéndose una evolución progresiva hacia un comportamiento metálico.

- La velocidad con la que se produce dicha evolución en función del grado de dopaje es distinta en las tres series, y tanto más lenta cuanto más pequeño es el catión divalente.

- Todas ellas presentan para grados de dopaje próximos a la percolación eléctrica, dos transiciones metal-aislante, es decir, muestran un comportamiento “semiconductor reentrante”.

- De nuevo al igual que las anteriores series, las muestras que presentan las transiciones M-I evolucionan con el tiempo y presentan efectos “diódicos”. Así como pequeñas respuestas magnetorresistivas.

Para comprender globalmente todos estos resultados magnéticos y eléctricos hay que tener en cuenta que todas estas propiedades electrónicas vienen determinadas por las características de los niveles de energía más externos parcialmente ocupados en estos compuestos y en los que participa fundamentalmente el cobalto, aunque también hay una importante contribución del oxígeno (apartado 1.1.3. página 13).

Dichos niveles se ven además influenciados por la naturaleza de los iones en las posiciones A de la estructura perovskita, ya que dichos iones van a competir con el cobalto por enlazarse al oxígeno, y lo harán tanto más eficazmente cuanto más ácidos sean, es decir, cuanto mayor relación carga/radio (q/r) tengan.

Y ello va a tener repercusiones muy importantes sobre las propiedades electrónicas de estos compuestos y va a ser el origen de las diferencias observadas entre las cuatro series, ya que:

- Cuanto más intensa sea la interacción Ln-O/M-O, al hacerse más pequeño el lantánido o el catión dopante (M^{2+}), más se estrecharán las bandas Co-O, favoreciéndose un régimen localizado².
- Cuanto más intensa sea la interacción Ln-O/M-O más se debilitará la interacción Co-O y más se favorecerá el estado de espín bajo en el cobalto.
- A medida que disminuye el tamaño del lantánido o el catión dopante (M^{+2}), se distorsiona la estructura perovskita y el ángulo Co-O-Co se aleja del valor de 180° disminuyendo la interacción de superintercambio Co-O-Co y con ello la temperatura de Curie¹⁴ (T_c).

De ahí las variaciones observadas tanto en las propiedades magnéticas como en las propiedades eléctricas.

En cuanto a los peculiares comportamientos observados y ya comentados de algunas muestras, como las transiciones M-I, los comportamientos diódicos, el

envejecimiento de las propiedades eléctricas y la magnetoresistencia, podrían interpretarse como que los compuestos son medios inhomogéneos⁶⁹ o como resultado de la segregación de fases⁷⁰. En este contexto, se propone que en el sistema $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ coexisten dos fases electrónicamente distintas dentro de una misma fase cristalográfica⁴³: una fase rica en huecos, metálica y ferromagnética y otra fase semiconductor, pobre en huecos y con interacciones antiferromagnéticas en la que el estado de espín de los iones cobalto cambiaría con la temperatura.

Cuando la fase ferromagnética alcanza la percolación magnética se observa ferromagnetismo “bulk” para $T < T_c$. Para grados de dopaje mayores se llega a alcanzar también la percolación eléctrica. Pero para un intervalo composicional con grados de dopaje (x) ligeramente menor que el valor crítico para llegar a la percolación eléctrica, la conducción de la regiones ferromagnéticas estaría modulada por la matriz intermedia.

Para composiciones próximas a la percolación eléctrica es donde mejor se aprecian la coexistencia de las dos fases electrónicas distintas: la semiconductor que domina la conducción a temperaturas bajas ($T < T_{M-I}$), y la metálica, que domina la conducción a $T > T_{M-I}$. También en ellas es donde se aprecia mejor la influencia de la polaridad de la corriente: si los materiales son medios inhomogéneos en los que hay “clusters” metálicos cubiertos por material dieléctrico y semiconductor cambios en la polaridad de sus electrodos afectarán a la distribución de carga del medio dieléctrico, lo que producirá un cambio en la densidad de portadores de carga y por tanto en su resistividad.⁷¹

Dentro de este modelo de dos fases electrónicamente distintas que coexisten dentro de una única fase cristalográfica, las fluctuaciones de resistividad que observamos en nuestras medidas cerca de la transición M-I podrían tener su origen en fluctuaciones en la imanación en los “clusters” ferromagnéticos.

No obstante, tampoco se puede descartar que las fronteras de grano puedan también estar desempeñando un papel destacado en tal comportamiento. En este contexto, es bien conocido que fenómenos típicos de fronteras de grano tales como segregación, no estequiometría en oxígeno, otros defectos complejos, etc.^{89,90} pueden afectar en gran medida a la resistividad de las muestras⁹¹. En dicho caso el movimiento de defectos en las fronteras de grano produciría inhomogeneidades microscópicas en el material que afectaría a su transporte eléctrico, lo que contribuiría al aumento de ruido observado cerca de la transición metal-aislante.

En cuanto a la influencia del campo magnético sobre estos materiales, hay que tener en cuenta que si los materiales son electrónicamente inhomogéneos el campo magnético puede estar haciendo variar el tamaño de las regiones ricas en huecos y ferromagnéticas a expensas de la pobre en huecos, por medio de cambios en el estado de espín de la matriz intermedia, y con ello cambiando la resistencia del material. Además, en los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, los Ln^{3+} que presenten momento angular orbital elevado pueden hacer que los materiales no respondan inmediatamente al campo magnético aplicado, sino que tarden un cierto tiempo en hacerlo; y que una vez que se retira el campo vuelvan a su estado inicial a través de procesos de relajación más o menos largos, lo que a su vez va a influir sobre su respuesta eléctrica.

En cuanto a los efectos de “envejecimiento” eléctrico de las muestras y cambios de su resistividad con el tiempo e incluso con el paso de la corriente eléctrica, sugieren que estas muestras se encuentran en un estado “metaestable” del que pueden evolucionar con relativa facilidad. Dicha evolución parece producirse a través de pequeños cambios en la estequiometría en oxígeno como lo corroboran los análisis del contenido en oxígeno de dichas muestras envejecidas y el hecho de que realizando nuevos tratamientos térmicos sobre ellas, que le permiten recuperar el contenido de oxígeno original, recuperen la curva de resistividad inicial. Dicha pérdida de oxígeno se producirá con más facilidad en las muestras con menor tamaño de partícula debido a su mayor superficie específica.

5. CONCLUSIONES

La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real.
Es un viaje, nunca una llegada.
Karl Raiumd Popper

A continuación resumimos las principales aportaciones y conclusiones de la presente memoria:

- Hemos conseguido preparar, utilizando distintos métodos de química “suave” un total de 40 miembros de las series de compuestos de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M}^{+2} = \text{Ca, Sr, Ba}$) con el intervalo composicional $0 \leq x \leq 0.50$. Así hemos aplicado con éxito el método de combustión en la preparación de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $0 \leq x \leq 0.45$, así como el método de Pechini para la síntesis de las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, con $0 \leq x \leq 0.50$, obteniendo productos puros y monofásicos. Así mismo hemos adaptado el método de descomposición de nitratos para preparar las siguientes series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca, Sr, Ba}$) con $0 \leq x \leq 0.30$ en el caso de dopaje con bario y calcio, y con $0 \leq x \leq 0.50$ en el caso de $\text{M} = \text{Sr}^{+2}$, y la serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $0 \leq x \leq 0.40$ obteniendo productos puros y monofásicos.
- Los métodos de química “suave” empleados nos han permitido en la mayoría de los casos obtener materiales con un tamaño de partícula relativamente pequeño y homogéneo, con diámetros entre 0.2-0.5 μm para las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, 1-2 μm para las series $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, y 3.5 μm para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.
- En todas las series a medida que aumentamos el grado de dopaje (x) aparece y aumenta la no estequiometría del oxígeno (δ), acentuándose este efecto al disminuir el tamaño de la tierra rara. Por otro lado, también se produce el mismo efecto a medida que disminuye el tamaño de partícula en compuestos de una misma serie.
- Los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ presentan estructura perovskita con parámetros a_R y a_c (en el caso de $\text{Ln}^{+3} = \text{La}$), $\approx 2a_c x \approx 2a_c x \approx 2a_c$ (en el caso de $\text{Ln}^{+3} = \text{Pr}$) y $\approx \sqrt{2} a_c x \approx \sqrt{2} a_c x \approx 2a_c$ (en el caso de $\text{Ln}^{+3} = \text{Nd}$ y Gd).
- Dentro de una serie, en general, los parámetros y el volumen de celda aumentan al aumentar el grado de dopaje, salvo en el caso de los compuestos $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (con $x > 0.35$). Para una concentración de dopaje dada los parámetros de celda decrecen al disminuir el tamaño de la tierra rara.

- En las series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), para una composición dada (x) el grado de distorsión de la red disminuye al disminuir el tamaño del catión divalente (M^{+2}) evolucionando hacia una estructura cúbica ideal.
- En general las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales cambian con el grado de dopaje (x), evolucionando hacia un comportamiento ferromagnético y metálico a medida que aumenta éste (x).
- Dichas propiedades magnéticas y eléctricas están además muy influenciadas por las características del método de obtención empleado, que hace variar factores como el grado de dopaje alcanzado, el contenido de oxígeno y su distribución en la muestra, el tamaño de partícula de los materiales policristalinos y su microestructura.
- La percolación magnética se alcanza para $x=0.20$ en el caso de los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, y para $x=0.30$ en el sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.
- En las muestras ferromagnéticas del sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ se observa que la temperatura de Curie depende del grado de dopaje y varía entre $T_c(x=0.30) = 180 \text{ K}$ y $T_c(x=0.50) = 250 \text{ K}$. Por otra parte, en las muestras ferromagnéticas de las series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ la temperatura de Curie apenas cambia con el grado de dopaje siendo sus valores $T_c(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 250 \text{ K}$, $T_c(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 190 \text{ K}$ y $T_c(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 160 \text{ K}$. Es decir, las temperaturas de Curie máximas decrecen al disminuir el tamaño de la tierra rara, hecho que racionalizamos teniendo en cuenta la influencia del ión lantánido sobre las interacciones de superintercambio Co-O-Co.
- En las muestras ferromagnéticas de las series $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{+2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), la temperatura de Curie apenas cambia con el grado de dopaje y sus valores son $T_c(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 250 \text{ K}$, $T_c(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 200 \text{ K}$ y $T_c(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}) \approx 165 \text{ K}$, es decir disminuye según esa secuencia.
- Mientras que los compuestos ferromagnéticos de las series $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ son magnéticamente “duros”, los de los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ son magnéticamente más “blandos”.
- En la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores cuando $x < 0.20$, los compuestos con $x=0.20$ y 0.25 presentan una transición aislante-metal-aislante (I-M-I) en función de la temperatura, conocido como comportamiento semiconductor reentrante (RSB), con $T_{M-11} \approx 175 \text{ K}$ y $T_{M-12} \approx 230 \text{ K}$ para $x=0.20$, y

con $T_{M-I1} \approx 95$ K y $T_{M-I2} \approx 220$ para $x=0.25$; para $x \geq 0.30$ son ya metálicos. En la serie $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores hasta $x=0.30$, para $x=0.35$ aparece una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura, con $T_{M-I} \approx 130$ K, y los compuestos con $x=0.40$ y $x=0.50$ son ya metálicos. En el caso del sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ para $x \leq 0.30$ las muestras son semiconductoras y para $x=0.40$ experimenta una transición metal-aislante (M-I) en función de la temperatura, con $T_{M-I} \approx 165$ K. Por su parte en la serie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ todas las muestras con $0 \leq x \leq 0.50$ son semiconductoras.

- En la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores para $x < 0.20$; para $x=0.20$ presentan una transición aislante-metal-aislante en función de la temperatura, con $T_{M-I1} \approx 108$ K y $T_{M-I2} \approx 178$ K, y para $x = 0.30$ son ya metálicos.
- En la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ los compuestos son semiconductores cuando $x \leq 0.20$, mientras que el compuesto con $x=0.30$ presenta una transición aislante-metal-aislante en función de la temperatura, con $T_{M-I1} \approx 108$ K y $T_{M-I2} \approx 178$ K.
- Los compuestos con transiciones metal-aislante en función de la temperatura son muy sensibles a la polaridad de la corriente eléctrica, mostrando comportamientos “diódicos” peculiares. Además, presentan evoluciones temporales de sus curvas de resistividad en función de la temperatura que relacionamos con pequeños cambios en la estequiometría de oxígeno y donde el tamaño de partícula juega un papel muy importante.
- La influencia del campo magnético sobre la resistividad de estos materiales es especialmente importante en el caso de los compuestos con transición metal-aislante ($\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{3-\delta}$) que da lugar a respuestas magnetorresistivas negativas, entre 1-3% a $T \approx T_{M-I}$ con campos magnéticos aplicados de tan solo 9 kOe.
- Cabe destacar que en los compuestos $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con $x \leq 0.30$, muestran respuestas magnetorresistivas negativas hasta un valor máximo de -16% a una $T = 4.2$ K y campos magnéticos de 40 kOe en el caso de las muestras con $x=0.10$.
- Todas estas peculiares e interesantes propiedades de magneto-transporte observadas las racionalizamos considerando un modelo en el que dos fases electrónicamente distintas coexisten en una misma fase cristalográfica; una fase rica en huecos, que muestra propiedades metálicas y ferromagnéticas, y otra fase pobre en huecos, que

presenta propiedades semiconductoras con interacciones antiferromagnéticas, en la que el estado de espín de los iones cobalto cambiaría con la temperatura.

- Por último, en cuanto a la influencia del campo magnético sobre dichas propiedades podemos racionalizarla como una variación del tamaño de las regiones ricas en huecos y ferromagnéticas a expensas de las regiones pobres en huecos, por medio de cambios en el estado de espín de la matriz, lo que produce la variación de la resistencia eléctrica del material.

6. BIBLIOGRAFÍA

Si no quieres perderte en el olvido tan pronto como estés muerto y corrompido, escribe cosas dignas de leerse, o haz cosas dignas de escribirse.

Benjamin Franklin

- 1 F. S. Galasso en "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds". Pergamon Press, Oxford (1969).
- 2 J. B. Goodenough, J. M. Longo, en "Landolt-Börnstein New Series", vol. 4, parte a. Springer-Verlag, Berlin (1970).
- 3 R. M. Hazen, *Sci. Amer.* 258, 52 (1988).
- 4 "Properties and Applications Perovskite-type Oxides", (L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, editores). Ed. Marcel Dekker, INC, New York (1993).
- 5 G. H. Jonker, J. H. Van Santen; *Physica XIX*, 120 (1953).
- 6 J. G. Bednorz, K. A. Müller; *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- 7 R. Von Helmut et al. *Phys. Rev. Lett.* 71, 2332 (1993).
- 8 M. A. Subramanian et al., *J. Solid State Chem.* 151, 323 (2000).
- 9 Zeches, R. J. et al. *Science*, 326 (5955): 977 (2009).
- 10 Kojima, A. Teshima, K. Shirai, Y. & Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050 (2009).
- 11 M.N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- 12 G.A. Prinz, *Physics Today* 48 (4), (1995).
- 13 L. M. Falicov, *Physics Today* 45 (10), 46 (1992).
- 14 A. E. Berkowitz et al., *Phys. Rev. Lett.* 68, 3745 (1992).
- 15 R. Von Heímot et al., *Phys. Rev. Lett.* 71, 2332 (1993).
- 16 N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 3214 (1994).
- 17 A.J. Millis et al., *Phys. Rev. Lett.* 74, 5144 (1995).
- 18 A.J. Millis et al., *Phys. Rev. Lett.* 77, 175 (1996).
- 19 A. Shengelaya et al., *Phys. Rev. Lett.* 77, 5296 (1996).
- 20 J.M. de Teresa et al., *Nature* 386, 256 (1997).
- 21 J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 6, 287 (1958).
- 22 C.N. R. Rao et al. *J. Solid State Chem.* 22, 353 (1977).
- 23 PM. Raccah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932 (1967).
- 24 M.A. Señarís-Rodríguez and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 118, 323 (1994)
- 25 MA. Señaris-Rodríguez et al., *J. Mag. Mag. Mat.* 177-181, 935 (1998).
- 26 V. Golovanov et al., *Phys. Rev. B* 53, 8207 (1996).
- 27 A. F. Wells, "Química Inorgánica Estructural". Reverté, Barcelona (1978).
- 28 C.N.R. Rao y J. Gopalakrishnan en "New Directions in Solid State Chemistry". Cambridge University Press (1989).

-
- 29 J. A. Mydosh en "Spin Glasses. An Experimental Introduction". Taylor&Francis, London (1993).
- 30 K. Yossi, A. Nakamura; *Physica B* 281-282, 514 (2000).
- 31 P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, F. Studer; *J. Solid State Chem.* 78, 281 (1989).
- 32 J. J. Becker; *J. of Metals* 209, 59-63, (1957).
- 33 M.A. Señarís-Rodríguez, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 116, 224 (1995).
- 34 J. B. Goodenough; *Progress in Solid State Chem.* 5, 145 (1972).
- 35 J. B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond"; John Wiley & Sons, New York (1963).
- 36 C.N.R. Rao. "Chemistry of High Temperature Superconductors". Ed. World Scientific, Singapore (1991).
- 37 S. Jin et al. *Science* 264, 413 (1994).
- 38 C. N. R. Rao y B. Raveau en "Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides". World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1998).
- 39 Shengelaya et al., *Phys. Rev. Lett.* 77, 5296 (1996).
- 40 J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, Z. Arnold; *Nature* 386, 256 (1997).
- 41 X. Liu, C.T. Prewitt; *J. Phys. Chem. Solids* 52, 2, 441 (1991).
- 42 L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, *Appl. Phys. Lett.* 64(8), 3045 (1994).
- 43 G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat; *J. Solid State Chem.* 61, 301 (1986).
- 44 A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, M. Kawase; *J. Solid State Chem.* 121, 423 (1996).
- 45 M.A. Señarís-Rodríguez, M.P. Breijo, S. Castro, R.D. Sánchez, J. Mira, J. Rivas; *Proceed. "5th International Workshop on Non-Crystalline Solids and Nanoscale Materials"* p. 25, Ed. J. Rivas & M.A. López Quintela, World Scientific, Singapore (1998).
- 46 P. M. Raccah, J. B. Goodenough; *J. Appl. Phys.* 39, 1209 (1968).
- 47 Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato; *Solid State Ionics* 9-10, 1001 (1983).
- 48 I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, A. N. Chobot, G. M. Chobot, H. Szymczak; *J. Phys: Condens. Matter.* 10, 6381 (1998).
- 49 N. Menyuk, R. Dwight, P. M. Raccah; *J. Phys. Chem. Solids* 28, 549 (1967).

-
- 50 G. Thornton, B. C. Tofield, D. E. Williams; *Solid State Commun.* 44, 1213 (1982).
- 51 H. W. Brinks, H. Fjellvag, A. Kjekshus, B. C. Hauback; *J. Solid State Chem.*, 147, 464 (1999).
- 52 G.Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos; *Solid State Ionics* 106, 207 (1998).
- 53 V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, A.V. Nikolaev; *J. Solid State Chem.*, 120, 128 (1995).
- 54 I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran; *Phys. Rev. B* 58, 2418 (1998).
- 55 K.H. Ryu, K.S. Roh, S.Y. Lee, C.H. Yo; *J. Solid State Chem.* 105, 550 (1993).
- 56 A.R. West, "Solid State Chemistry and its Applications"; J. Wiley & Sons, New York (1984).
- 57 C.N.R. Rao, R. Nagarajan and R. Vijayaraghavan; *Supercond. Sci. Technol.* 6, 1 (1993).
- 58 C. Robin; *Bull. Soc. Chim. France* 223 (11-12), 1078 (1953).
- 59 F. Licci, T. Besagni; *I.E.E.E. Trans. on Magn.* MAG-20, 1639 (1984).
- 60 F. Licci, T. Besagni, L. Rinaldi; European Patent, Application number 85830253-2.
- 61 A. Rousset, F. Chassagneux; *J. of Materials Science* 21, 3111 (1986).
- 62 M. Vallet, P. Rodríguez, X. Obradors, A. Isalgué, J. Rodríguez, M. Pernet; *J. de Physique* 46, C6-335 (1985).
- 63 G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller; *J. Solid State Chem.* 9, 202 (1974).
- 64 C.N.R. Rao, O.M. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly, A. Nagabhushan; *J. Solid State Chem.* 22, 353 (1977).
- 65 A. Casalot, P. Dougier, P. Hagenmuller; *J. Phys. Chem. Solids* 32, 407 (1971).
- 66 M. Abbate et al.; *Phys. Rev. B* 47, 16124 (1993).
- 67 W.C. Koehler, E.O. Weller; *J. Phys. Chem. Solids* 2, 100 (1957).
- 68 R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky; *Physica* 30, 1600 (1964).
- 69 P.M. Raccah, J.B. Goodenough; *Phys. Rev.* 155, 932 (1967).
- 70 V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G.R. Rao, C.N.R. Rao; *Phys. Rev. B* 6, 1021 (1972).
- 71 K. Asai, P. Gehring, H. Chou, G. Shirane; *Phys. Rev. B* 40, 10982 (1989).
- 72 T. Arunarkavalli, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao; *J. Solid State Chem.* 107, 299 (1993).
-

-
- 73 G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P.G. Schultz, X.D. Xiang; *Science* 270, 273 (1995).
- 74 A. Barman, M. Ghosh, S. K. De, S. Chatterjee; *Phys. Lett. A* 234, 384 (1997).
- 75 Y. Morimoto, M. Takeo, X.J. Lin, T. Akimoto, A. Nakamura; *Phys. Rev. B* 58, 1 (1998).
- 76 M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* 116, 224 (1995).
- 77 M.A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G. A. Sawatzky; *Phys. Rev. B* 54, 5309 (1996).
- 78 D.S. Rajoria, V.G. Bhide, G.R. Rao, C.N.R. Rao; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70, 512 (1974).
- 79 A. Cassalot, P. Dupier, P Hagermuller; *J. Phys. Chem. Solids* 32, 407 (1971).
- 80 V.G. Yadhaio, R.M. Singru, G. Rama Rao, D. Bahadur, C.N.R. Rao; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71, 1885 (1975).
- 81 J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 6, 967 (1971).
- 82 P.M. Raccah, J.B. Goodenough; *J. Appl. Phys.* 39, 1209 (1968).
- 83 V. Golovanov, L. Mihaly, A.R. Moodenbaugh; *Phys. Rev. B* 53, 8207 (1996).
- 84 R. Mahendiran, A.K. Raychandhuri; *Phys. Rev. B* 54, 16044 (1996).
- 85 M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 1486 (1994).
- 86 G. Thornton, F. C. Morrison, S. Partington, B. C Tofield, D. E. Williams; *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 2871 (1988).
- 87 S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Verneker, *Combust. And Flame* 40, 71 (1981).
- 88 K. Asai, O. Yokura, N. Nishi,ori, H. Chou, J. M. Traqueda, G. Shirane, S. Aiguchi, J. Okejima, K. Kohn; *Phys. Rev. B* 50, 3025 (1994).
- 89 A. Gupta, G.Q. Gong, G. Xiao, P.R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, J.Z. Sun; *Phys. Rev. B* 54, 15629 (1996).
- 90 L.E. Hueso, F. Rivadulla, R.D. Sánchez, D. Caeiro, C. Jardón, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M.A. López-Quintela; *J. Mag. Mat.* 189, 321 (1998).
- 91 L.E. Hueso, A. Fondado, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39-3, 259 (2000).

Anexo I: Otras publicaciones científicas

“IR CHARACTERIZATION OF $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln = La, Nd) OXIDES”

S. Castro-García^a, C. Rey-Cabezudo^a, M. Sánchez-Andújar^a, M. A. Senarís-Rodríguez^a and C. Julien^b.

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, (2001), **323 - 324**, 710 – 713

“SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$)”

A. Castro-Couceiro^a, C. Rey-Cabezudo^a, S. Castro-García^a, M. A. Senarís-Rodríguez^a and C. Julien^b.

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

NEW TRENDS IN INTERCALATION COMPOUNDS FOR ENERGY STORAGE. NATO SCIENCE SERIES, (2002), **61**, 523 - 530

Anexo II: Comunicaciones a Congresos

“Peculiarities in the electrical and magnetic properties of cobalt perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$, (Ln: La, Nd, Pr; M= Ca, Sr, Ba)”

M. A. Señarís-Rodríguez^a, M. P. Breijo^c, S. Castro^a, C. Rey^a, M. Sánchez^a, R. D. Sánchez^b, J. Mira^c, A. Fondado^c, J. Rivas^c

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. U. A. Tecnología de Materiales y Dispositivos, Centro Atómico de Bariloche, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina

c. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MATERIALS

16-19 de Septiembre de 1998, Versalles (Francia)

“Magnetic and transport properties of $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-d}$ Perovskites materials prepared by low-temperature synthetic routes”

M.P. Breijo^a, C. Rey^b, S. Castro^b, M. Sánchez^b, M.A. Señarís-Rodríguez^b, J. Mira^a, A. Fondado^a, J. Rivas^a

a. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

b. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

5th EUROCONFERENCE ON SOLID STATE IONICS

13-20 de Septiembre de 1998, Benalmádena (España)

“The magnetic and electrical properties of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln^{3+} : Pr^{3+} , Gd^{3+}) perovskite materials synthesized by the “liquid-mix” method and annealed at different temperatures”

C. Rey^a, M. Sánchez-Andújar^a, M.A. Señarís-Rodríguez^a, J. Mira^b, A. Fondado^b, J. Rivas^b

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

VIIth EUROPEAN CONFERENCE ON SOLID STATE CHEMISTRY

15-18 de Septiembre 1999, Madrid (España)

“Studies on the structural, electrical and magnetic properties of the layered oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)”

M. Sánchez-Andújar^a, C. Rey^a, M.A. Señarís-Rodríguez^a, J. Mira^b, A. Fondado^b, J. Rivas^b

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

VIIth EUROPEAN CONFERENCE ON SOLID STATE CHEMISTRY

15-18 de Septiembre 1999, Madrid (España)

“Role of the rare-earth on the electrical and magnetic properties of cobalt perovskites”

A. Fondado^a, J. Mira^a, J. Rivas^a, C. Rey^b, M. P. Breijo^a and M. A. Señarís-Rodríguez^b

a. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

b. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

44th ANNUAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS

15-18 de Noviembre de 1999, S. José, California (USA)

“Magnetoresistance in the $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ system”

C. Rey^a, M. Sánchez-Andújar^a, J. Mira^b, A. Fondado^b and J. Rivas^b, M. A. Señarís-Rodríguez^a

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC MATERIALS

13-16 de Septiembre de 2000, Sta. Bárbara, California (USA)

“Synthesis, structure, magnetism and transport properties of Nd_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskites”

A. Fondado^a, M. P. Breijo^a, C. Rey-Cabezudo^b, M. Sánchez-Andújar^b, J. Mira^a, J. Rivas^a, M. A. Senarís-Rodríguez^b

a. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

b. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON f-ELEMENTS

17-21 de Septiembre de 2000, Madrid (España)

“IR characterization of rare earth cobalt perovskites and related materials”

S. Castro-García^a, C. Rey-Cabezudo^a, M. Sánchez-Andújar^a, M. A. Senarís-Rodríguez^a and C. Julien^b

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON f-ELEMENTS

17-21 de Septiembre de 2000, Madrid (España)

“Structure, microstructure and magneto-transport properties of Pr_{1-x}B_xCoO_{3-δ} (B²⁺: Ba²⁺, Ca²⁺) perovskite materials”

Beatriz Rivas-Murias^a, C. Rey-Cabezudo^a, M. A. Senarís-Rodríguez^a, A. Fondado^b, J. Mira^b and J. Rivas^b.

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

NEW TRENDS IN INTERCALATION COMPOUNDS FOR ENERGY STORAGE

22 Sep – 02 Octubre de 2001, Sozopol (Bulgaria)

“Synthesis, structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5-2}$ oxides ($0 \leq x \leq 0.3$)”

A. Castro-Couceiro^a, C. Rey-Cabezudo^a, S. Castro-García^a, M. A. Senarís-Rodríguez^a and C. Julien^b.

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

NEW TRENDS IN INTERCALATION COMPOUNDS FOR ENERGY STORAGE

22 Sep – 02 Octubre de 2001, Sozopol (Bulgaria)

“On the preparation and characterization of cobalt perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ”

M. P. Breijo López^a, C. Rey Cabezudo^b, M. Sánchez Andújar^b, S. Castro-García^b, B. Rivas Murias^b, M. A. Senarís-Rodríguez^b

a. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

b. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

WORKSHOP ON THE PRESENT AND FUTURE OF RESEARCH IN MANGANITES

17-19 de Septiembre de 2001, Granada (España)

“Influencia del ión lantánido en el factor de potencia de las cobaltitas $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln:Pr,Nd,Gd, $0 \leq x \leq 0.50$)”

C. Rey Cabezudo^a, M. Sánchez Andújar^a, B. Pato^a, C. Gomez Aguirre^a, S. Castro^a, A. Fondado^b, J. Mira^b, J. Rivas^b, M. A. Senarís-Rodríguez^a

a. Dpt. Química Fundamental e Industrial, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, España

b. Dpt. Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, España

8ª REUNION CIENTIFICA PLENARIA DE QUIMICA DEL ESTADO SOLIDO

12-15 de Septiembre de 2010, Cartagena (España)
