

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División académica de ciencias básicas



**Estudio de las propiedades estructurales,
magnéticas y electrónicas de las perovskitas**



Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

Carlos Omar Camacho Pérez

Director (es):

Dr. Richart Falconi Calderón
(DACB-UJAT)

Dr. Mohammed El Massalami
(IF-UFRJ)

Cunduacán, Tab., Noviembre de 2021





UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

11 de noviembre de 2021

MTRO. CARLOS OMAR CAMACHO PÉREZ
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES
P R E S E N T E.

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MAGNÉTICAS Y ELECTRONICAS DE LAS PEROSVSKITAS $La_{1+x}T_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ (T=Ba, Ca, Sr)**" en virtud de que reúne los requisitos para presentar el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR

DR'GDP/M'NLBA/csj
C.c.p.- Archivo.

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (T=Ba, Ca, Sr)”**, de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro, autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en el municipio de Cunduacán, Tabasco a los 21 días del mes de noviembre del año 2021.

AUTORIZÓ

M.C. Carlos Omar Camacho Pérez

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y hermanos por su apoyo, comprensión y esfuerzo durante este periodo de mi vida.

Agradezco a mis directores de tesis el Dr. Richart Falconi Calderón y el Dr. Mohammed ElMassalami por proporcionarme los medios para aprender, por compartir sus conocimientos y experiencias.

Agradezco a todos mis compañeros.

Agradezco a todos los técnicos que me apoyaron para llevar a cabo todas las caracterizaciones en las diferentes instituciones de investigación (UFRJ, CBPF, LNLS, etc.)

Agradezco al CONACyT, por la beca No. 421524 que me permitió realizar una estancia internacional en la Universidad Federal de Rio de Janeiro (Brasil).

Agradezco al CONACyT, por la beca de proyecto (proyecto CB-20150 No. 253888) que me permitió concluir mis estudios doctorales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

“Lo que sabemos es una gota, lo que no sabemos es un océano”

Isaac Newton.

Contenido

Lista de Figuras.....	3
Lista de Tablas.....	7
1. Estudios generales sobre los cerámicos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	8
1.1. Descripción de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	8
1.1.1. $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	8
1.1.2. $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	9
1.1.3. $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	10
1.2. Efectos de aplicar alta presión en $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	11
1.3. Objetivos.....	13
1.3.1. General.....	13
1.3.2. Secundarios.....	13
1.4. Justificación.....	13
2. Marco teórico.....	17
2.1. Descripción de las estructuras tipo perovskitas.....	17
2.1.1. Efecto de la presión externa sobre la red cristalina.....	18
2.2. Comportamiento resistivo.....	19
2.2.1. Modelo de un semiconductor clásico.....	20
2.2.2. Modelo VRH (Variable Range Hopping).....	21
2.2.3. Transición aislante-metal.....	21
2.2.4. Efecto de la presión en la conductividad eléctrica de semiconductores.....	22
2.3. Magnetismo Local o Extendido.....	24
2.3.1. Reglas de Hund.....	26
2.3.2. Criterio de Stoner.....	28
2.3.3. Ley de Curie-Weiss: paramagnetismo.....	28
2.3.4. Efectos de alta presión en la susceptibilidad magnética.....	30
2.4. Efecto Mössbauer.....	31
2.5. Calor específico de un sólido cristalino.....	33
2.5.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron.....	34
2.5.2. Calentamiento de una sustancia pura.....	34
3. Técnicas y detalles experimentales.....	35

3.1.	Síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0, \frac{1}{2}, 1$).....	35
3.1.1.	Reacción y cálculo estequiométrico.....	35
3.1.2.	Proceso de síntesis de las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	36
3.2.	Difracción de rayos X.....	39
3.2.1.	Indexación y Refinamiento por Rietveld	39
3.3.	Técnica de 4 puntas: resistividad eléctrica.....	40
3.4.	Magnetometría DC: M (T, H)	42
3.5.	Espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer	43
3.5.1.	Factores determinados por la espectroscopia Mössbauer	44
3.5.2.	Detalles experimentales de la espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer	49
3.6.	Modelo two-tau: calor específico	50
3.7.	Aplicación de alta presión externa.....	51
3.7.1.	Difracción de rayos X.....	51
3.7.2.	Resistividad.....	53
3.7.3.	Magnetización	54
4.	Resultados y Análisis	55
4.1.	Síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	55
4.2.	Estructura Cristalina	56
4.2.1.	Determinación de la concentración de Oxígeno.....	67
4.2.2.	Determinación de la concentración de Fe^{4+}	70
4.3.	Comportamiento Resistivo.....	71
4.4.	Comportamiento magnético M (T, H) y χ (T)	84
4.5.	Calor específico	91
4.6.	Estudios de presión externa aplicada	92
4.6.1.	Difracción de rayos X.....	92
4.6.2.	Curvas de Resistividad.....	94
4.6.3.	Mediciones de Magnetización	95
5.	Conclusiones.....	97
	Bibliografía	99
	Apéndice 1 Difracción de rayos X.....	107
	Apéndice 2 Artículo publicado	108

Lista de Figuras

Figura 1-1 Comportamiento estructural de los sistemas $\text{YBa}_2\text{T}_3\text{O}_u$ como función del contenido de oxígeno y del metal de transición $T = \text{Cu}$ y Fe [52].	14
Figura 1-2 Evolución del contenido de Fe^{3+} como función del Oxígeno en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos [1, 53]).	15
Figura 1-3 Candidato a diagrama de fase para los HTc cupratos superconductores: nótese que al incrementar el dopaje el estado antiferromagnético disminuye hasta ser suprimido [54]. Nota: QSCL: Líquido Cuántico de Espín Crítico, SL: Líquido de Espines, FL: Líquido de Fermi, AFL: Líquido de Fermi Anómalo. LFL: Líquido de Fermi-Landau.	16
Figura 2-1 Un candidato de clasificación general de las perovskitas $\text{A}^{\text{XII}}\text{B}^{\text{VI}}\text{X}_3$ de acuerdo a sus propiedades [55].	17
Figura 2-2 Esquema de una estructura ABX_3 tipo perovskita del compuesto $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos de la referencia [5]).	17
Figura 2-3 Representación logarítmica base e de la resistividad versus $1000/T$ para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea sólida al ajuste con el modelo clásico de un semiconductor [4].	20
Figura 2-4 Representación logarítmica de la resistividad versus $T^{-1/4}$ para $R = \text{La}$ y Sm . Las líneas sólidas corresponden al ajuste teórico vía VRH de Mott [60].	22
Figura 2-5 Esquema de la orientación de los espines en dos dimensiones (2D) para algunos tipos de comportamientos magnéticos.	26
Figura 2-6 (a) Diagrama Arrott para la presión externa como parámetro (σ : momento magnético), (b) dependencia de la presión de la temperatura de Curie T_c de acuerdo con la Ecuación 28.	31
Figura 2-7 Esquema del decaimiento nuclear de ^{57}Co mostrando la transición dando lugar a los rayos gamma Mössbauer 14.4 keV [67].	32
Figura 3-1 Esquema del proceso de síntesis y tratamientos térmicos para los dos conjuntos de muestras de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: (a) primer conjunto y (b) segundo conjunto. (T_i : Temperatura inicial, T_{Cal} : Temperatura de Calcinado, $T_{\text{Pre-reac}}$: Temperatura de pre-reacción, T_{Sint} : Temperatura de síntesis, T_{Trat} : Temperatura de tratamiento térmico y T_{Enf} : Temperatura a la que inicia el enfriamiento sin rampa).	37
Figura 3-2 Esquema de la Ley de Bragg, donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos atómicos. Se presenta en el inciso a) la interferencia constructiva y b) la interferencia destructiva.	107
Figura 3-3 a) Diagrama del arreglo espacial de los 4 alambres sobre la superficie de la muestra donde $d=L$ la separación entre los alambres de voltaje y a el ancho de la pieza	

(vista superior), en b) se muestra que h corresponde a la altura o espesura de la muestra (vista lateral).....	40
Figura 3-4 Un diagrama de bloques de un típico espectrómetro Mössbauer (adaptación de [67]).....	44
Figura 3-5 Diagrama de los efectos en los niveles nucleares del ^{57}Fe : (a) cambio de isómero y (b) división cuadrupolar. De igual manera se muestran las transiciones de absorción y los espectros resultantes [67].	45
Figura 3-6 El efecto de la división magnética en los niveles nucleares del ^{57}Fe , mostrando las transiciones de absorción Mössbauer y el espectro resultante en ausencia de la división cuadrupolar. La división general de las líneas en el espectro es proporcional al campo magnético total en el núcleo (Adaptación de [67]).....	47
Figura 3-7 Conexiones térmicas en el PPMS para medir calor específico.....	51
Figura 3-8 Diagrama de una celda de yunque de diamantes (DAC: <i>Diamond Anvil Cell</i>).	52
Figura 3-9 Diagrama de las partes que conforman la celda de presión de tipo cilindro-pistón.	53
Figura 3-10 de una microcelda de presión hidrostática (Adaptación de [74]).	54
Figura 4-1 Difractogramas para los sistemas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Observándose la influencia del tratamiento térmico y se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4	56
Figura 4-2 Difractogramas para el primer conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Observándose la influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico. Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4	57
Figura 4-3 Difractogramas para el segundo conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se observa la influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico. Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4	58
Figura 4-4 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se observa la influencia de la relación La/Ca y se identifica la fase secundaria CaFe_5O_7	60
Figura 4-5 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se advierte una influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico.....	61
Figura 4-6 Difractogramas para el segundo conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se nota la influencia de la relación La/Ba , el tratamiento térmico y el efecto del enfriamiento en el parámetro de red. Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4	62
Figura 4-7 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 15 K. Donde se observa la influencia de la relación La/Ca y el efecto del enfriamiento en los parámetros de red. Se identifica también la fase secundaria CaFe_5O_7	63
Figura 4-8 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 15 K. Observándose la influencia de la relación La/Sr , el tratamiento térmico y el efecto del enfriamiento.	63
Figura 4-9 Comportamiento de los parámetros de red normalizados.....	64
Figura 4-10 Evolución del parámetro de red a como función del contenido de oxígeno a temperatura ambiente y a 10 K para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Datos obtenidos de [5]).....	67

Figura 4-11 Evolución del parámetro de red a de $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos [2, 1]). La diferencia entre estos datos se debe al proceso de enfriamiento.	68
Figura 4-12 Evolución del parámetro de red a como función del contenido de Oxígeno de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	69
Figura 4-13 Porcentaje de Fe^{4+} en las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	71
Figura 4-14 Curva de resistividad como función de la temperatura para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ (Tratamiento en Ar-1125 °C) mostrando los dos modelos: la línea roja corresponde al Modelo de Arrhenius y la azul al modelo Salto de Rango Variable de Mott . Esta curva exhibe una anomalía alrededor de 180 K.	72
Figura 4-15 Evolución térmica de la resistividad de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ indicando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por Salto de Rango Variable de Mott (línea azul). Un evento anómalo fue observado alrededor de 120 K (muestra tratada en flujo de O_2 a 1125 °C).....	72
Figura 4-16 $\rho(T)$ en representación logarítmica y recíproca de $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ donde las líneas roja y azul son simulación de los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente. Cabe mencionar que una anomalía en la curva fue observada cerca de 140 K.	73
Figura 4-17 Ajuste por los modelos de Arrhenius y Salto de Rango Variable de Mott de la curva resistiva $\rho(T)$ de $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$. Es notable, un evento anómalo térmico alrededor de 190 K.	73
Figura 4-18 $\rho(T)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ donde las líneas roja y azul corresponden al modelo de Arrhenius y al modelo de Salto de Rango Variable de Mott, respectivamente. Cabe mencionar que una anomalía fue observada en la curva próxima a 140 K. En el recuadro $\rho(T)$ no sigue el comportamiento de Arrhenius. Una posible causa de esta conducta es la pérdida de oxígeno.....	74
Figura 4-19 Representación logarítmica vs recíproco de $\rho(T)$ para $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.828}$: las líneas roja y azul son la simulación por los modelos de Arrhenius y de Mott , respectivamente. En el recuadro se puede observar que $\rho(T)$ a altas temperaturas está fuertemente influenciada por el intercambio de oxígeno con el ambiente y a bajas temperaturas un evento anómalo fue observado cerca de 140 K.	74
Figura 4-20 Curva de resistividad eléctrica como función de la temperatura para $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8.13}$ mostrando los dos modelos teóricos de ajuste: las líneas roja y azul son la simulación por los modelos de Arrhenius y de Mott , respectivamente.....	75
Figura 4-21 Evolución térmica de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando los dos modelos de ajuste: la línea roja corresponde al modelo de Arrhenius y la azul al VRH-Mott. Notar la anomalía térmica presente en la curva cerca de 160 K.	77
Figura 4-22 Representación logarítmica vs recíproco de $\rho(T)$ para $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: las líneas roja y azul corresponden a los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente. Note que esta curva muestra a bajas temperaturas un estado metálico no convencional.	78
Figura 4-23 Curva resistiva de $\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando los dos modelos de ajuste: la línea roja corresponde al modelo de Arrhenius y la azul al VRH-Mott.....	78

Figura 4-24 $\rho(T)$ en representación logarítmica y recíproca de $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ donde las líneas roja y azul son la simulación de los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente.	80
Figura 4-25 Curva resistiva de $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por modelo VRH-Mott (línea azul).....	81
Figura 4-26 Evolución térmica de la resistividad para $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por modelo VRH-Mott (línea azul).....	81
Figura 4-27 Momento magnético como función del campo magnético aplicado de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) primer conjunto y b) segundo conjunto de muestras...	84
Figura 4-28 Comparación de la evolución térmica de la susceptibilidad magnética de los dos conjuntos de las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) primer conjunto y b) segundo conjunto.	85
Figura 4-29 Evolución térmica de la susceptibilidad magnética de a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	88
Figura 4-30 Comportamiento del momento magnético como función de la temperatura para a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	88
Figura 4-31 Extrapolación del momento magnético en función del inverso del campo magnético aplicado para las perovskitas a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	89
Figura 4-32 Espectros Mössbauer para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	89
Figura 4-33 Espectros Mössbauer para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	90
Figura 4-34 Curva de Calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ dentro del rango $77 < T < 190$ K, mostrando el evento térmico T_{MO} . En el recuadro: la evolución térmica de la entropía calculada del panel principal (Ecuación 35). Cabe mencionar que ningún evento, indica el ordenamiento de cargas T_{CO} , este es evidente a temperatura más baja.	91
Figura 4-35 Difractogramas de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.59}$ como función de la presión a temperatura ambiente ($9 < P < 20$ kbar).	93
Figura 4-36 Evolución bórica del parámetro de red a (símbolo negro: incrementando la presión, símbolo abierto rojo: en descompresión).....	93
Figura 4-37 Curva resistiva $\rho(T, P)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ entre $10^{-3} < P < 7.4$ kbar ($P < 0.74$ GPa).....	94
Figura 4-38 Curva resistiva $R(T, P)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.63}$ entre $10^{-3} < P < 16$ kbar ($P < 1.6$ GPa).....	94
Figura 4-39 Curva de susceptibilidad magnética, χ/χ_{300} ($2.5 < T < 300$ K, $10^{-3} < P < 9.8$ kbar) de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$. (R indica que la medida fue realizada durante el proceso de descompresión).....	96

Lista de Tablas

Tabla 3-1 Detalles de los reactivos y resultado del cálculo estequiométrico para las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	36
Tabla 3-2 Condiciones experimentales de síntesis para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$..	38
Tabla 3-3 Detalles experimentales para las curvas de resistividad de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Donde a , h y L son ancho, altura y la separación entre los alambres de voltaje, respectivamente (los subíndices: L para baja temperatura y h para alta temperatura)	42
Tabla 3-4 Detalles experimentales para las curvas $M(T)$ y $M(H)$ para las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	43
Tabla 3-5 Detalles de las masas calculadas y utilizadas de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ para la obtención del espectro Mössbauer	50
Tabla 4-1 Condiciones de síntesis para las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	55
Tabla 4-2 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para la primera serie de compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProff Suite	64
Tabla 4-3 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para el segundo conjunto de compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProff Suite	65
Tabla 4-4 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProff Suite	65
Tabla 4-5 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProff Suite	66
Tabla 4-6 Valores obtenidos de los modelos: VRH de Mott y de un semiconductor tipo Arrhenius aplicados a las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	82
Tabla 4-7 Temperaturas de los eventos identificados en las curvas de resistividad para las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	83
Tabla 4-8 Valores μ_{sat} , μ_{eff} y $-\theta_N$ de para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	90

1. Estudios generales sobre los cerámicos

$\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

En este capítulo se describen las principales características de los compuestos base Fe estudiados en este proyecto. Específicamente se abordan: *i*) la estructura cristalina, *ii*) propiedades de transporte y *iii*) comportamiento magnético de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (T= Ba, Ca, Sr). A continuación, se describen cada una de las diferentes familias de compuestos que conforman al conjunto anterior.

1.1. Descripción de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Una variedad de sustituciones iónicas se han realizado en la estequiometría de la ferrita $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ ($\text{La}_{1-y}\text{T}_y\text{FeO}_{3-\delta}$) y se han estudiado los efectos que esto origina en las propiedades estructurales, transporte electrónico y magnético [1, 2, 3]. De modo interesante, se ha observado que las sustituciones que involucran a metales alcalinos revelan efectos notables en las propiedades arriba referidas. Por tal razón, en este proyecto se consideró la sustitución del elemento de las tierras raras La^{3+} por Ba^{2+} (Bario), Ca^{2+} (Calcio) y Sr^{2+} (Estroncio), es decir, $\text{La}_{1-y}\text{T}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ (T=Ba, Ca, Sr). Lo que hasta el momento se encuentra reportado en la literatura sobre estos sistemas se presenta en las siguientes secciones.

1.1.1. $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Diversos métodos han sido usados para obtener las diferentes concentraciones de los sistemas base Fe y La/Ba. Es interesante recalcar que, para bajas concentraciones de Ba; $0 \leq 2-x \leq 0.9$, estos sistemas poseen una estructura ortorrómbica (tipo- LaFeO_3). Para la región $0.99 \leq 2-x \leq 1.98$ estos compuestos presentan una fase cúbica estable (Pm3m), mientras que para altas cantidades de Ba $2.01 \leq 2-x \leq 2.97$, coexisten las fases cúbica y monoclinica (tipo- $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Finalmente, en el límite de contenido de Ba, $2-x=3$, este compuesto es completamente monoclinico [2, 4]. Cabe mencionar que estudios de microscopía electrónica de alta resolución revelan que la región cúbica exhibe dominios estructurales debido a la distribución aleatoria de los átomos $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ y las vacancias de oxígeno [2]. Por otro lado, a baja temperatura las mediciones de transporte electrónico (conductividad y resistividad eléctricas) muestran un carácter semiconductor. Para entender el mecanismo de transporte en estos sistemas, se han propuestos diferentes modelos: *Arrhenius* [5, 6], Salto

de Rango Variable (*Variable Range Hopping*: VRH) y Salto de Pequeños Polarones (*Small Polarons Hopping*: SPH) [7, 8]. De igual modo, para la interpretación de los resultados, se han considerado algunas características tales como: porosidad, carga neutral y tipo de portadores de carga [2, 4, 1, 6, 9, 5]. Dos regiones fueron identificadas en las curvas de resistividad: *i*) La región comprendida entre $200 < T < 400$ K la cual exhibe un proceso térmicamente activado, pudiendo ser del tipo *Arrhenius* o *Small Polarons Hopping* [5, 10, 8]. *ii*) La segunda región, corresponde a temperaturas $T < 200$ K, y para este caso el mecanismo de transporte es descrito mediante el modelo VRH debido a los saltos electrónicos entre las diferentes especies iónicas de hierro (Fe^x) vía $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{4+}$ (los diferentes valores de la valencia del Fe son causadas por el oxígeno no estequiométrico) [10, 8, 11]. Es importante citar que el sistema nominal $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$ ($La_{1.5}Ba_{1.5}Fe_3O_9$) exhibe un comportamiento metálico inusual debajo de ~ 102 K y un ordenamiento de carga (CO: *Charge Ordering*) alrededor de ~ 116 K [8]. Mediciones magnéticas (Espectroscopia Mössbauer, susceptibilidad y magnetización) muestran que el $LaBa_2Fe_3O_{8.3}$ presenta una anomalía cerca de 700 K en la curva $M(T)$ posiblemente asociada a efectos de intercalación de oxígeno [6]. Siguiendo con el aspecto magnético, estudios de polarización y magnetización de $La_{1.5}Ba_{1.5}Fe_3O_9$ manifiestan una transición asociada con una desproporción de carga alrededor de 115 K (acoplamiento ferroeléctrico y ferromagnético [8]) y debajo de 115 K un ordenamiento antiferromagnético [10].

1.1.2. $La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$

El dopado con Ca^{2+} en el sistema $LaFeO_{3+\delta}$ da origen a un conjunto de cambios interesantes, a saber: *i*) deformación estructural, *ii*) generación de vacancias de oxígeno, *iii*) mecanismo de transporte electrónico térmicamente activado y *iv*) disminución del carácter magnético del Fe en los compuestos nominales $La_{1-y}Ca_yFeO_{3-\delta}$ ($La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$). Cada uno de estos cambios observados tienen una causa, así para el caso *i*) se diferenciaron tres tipos de estructuras dependiendo de la composición. La región $0 \leq 2-x \leq 1.35$ presenta una fase ortorrómbica (Pnma), la región con $1.5 \leq 2-x < 2.1$ muestra un arreglo cúbico (Pm3m), mientras que para $2-x \geq 2.1$ la fase principal posee una estructura ortorrómbica dipiramidal (brownmillerite, Ibm2) [12, 3, 13, 14, 15, 16]. Una consecuencia de la sustitución iónica, es una disminución lineal en el volumen de la celda, este cambio ha sido atribuido a la diferencia entre los radios iónicos de La^{3+} (1.36Å) y Ca^{2+} (1.34Å); sin embargo; esta diferencia es muy pequeña y no justifica el cambio volumétrico. Por otro lado, mediante espectroscopia Raman y ^{57}Fe Mössbauer se ha determinado que un incremento del contenido de Ca^{2+} genera un incremento en la cantidad de iones de Fe^{4+} (0.585Å), el cual posee un radio iónico menor que el del Fe^{3+} (0.645Å), este hecho justifica el cambio volumétrico [12, 17, 18, 19]. *ii*) El incremento en la cantidad de Fe^{4+} se debe a las vacancias de oxígeno en la red cristalina, las cuales son causadas por un cambio eléctrico

como efecto de la sustitución parcial de La^{3+} por Ca^{2+} . Además, el incremento de Fe^{4+} es requerido para neutralizar el material en bulto. *iii*) Los cambios electrónicos $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ afectan las propiedades de transporte de la misma manera, es notorio en mediciones de resistencia $R(T)$ y conductancia $\sigma(T)$. De acuerdo con estas medidas, estos materiales tienen un carácter semiconductor y la resistencia incrementa con la temperatura y decrece con el aumento de Ca^{2+} (teniendo un mínimo para $x=0.5$ [20]) [21, 22]. Las curvas $R(T)$ y $\sigma(T)$ han sido analizadas por diferentes modelos teóricos, entre ellos están: el modelo de *Arrhenius* y *Small polaron hopping* (Salto de pequeños polarones), ambos mecanismos de transporte térmicamente activado; siendo el mecanismo de pequeños polarones el más usado en la literatura. *iv*) El comportamiento magnético en los cerámicos $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es influenciado por las diferentes especies de Fe^x , en todos los casos un ferromagnetismo débil fue identificado a bajas temperaturas, el cual fue asociado a la interacción $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) y a temperatura ambiente se observó un carácter antiferromagnético [13, 15, 18, 20, 23, 24, 25, 26, 27].

1.1.3. $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Un análisis de las características estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ha revelado lo siguiente: desde el punto de vista estructural, se observó que al incrementar el contenido del dopante con Sr^{2+} la estructura cristalina va de un arreglo ortorrómbico (Pnma, $0 \leq 2-x < 0.9$) a una celda romboédrica (R-3c, $0.9 \leq 2-x < 2.1$) pasando por una fase cúbica (Pm3m, $2.1 \leq 2-x < 2.7$) hasta tener una monofase tetragonal con $2-x=3$ [28, 7, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35] (ver Figura 1-1). Se ha reportado también una fase cúbica cerca del límite sustitucional $2-x=0.99$ [36]. Las curvas de resistividad y conductividad muestran que estos compuestos tienen un carácter semiconductor, observándose además que la resistividad decrece conforme incrementa el contenido de Sr^{2+} (muy bajos valores de resistividad fueron observados para $2-x=1.5$ [27]) [37, 7] e incrementa como función del oxígeno no estequiométrico [29]. Las mediciones de resistividad revelaron también una transición de primer orden para la composición $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [35]. A temperaturas menores a la de la transición, $T < 180$ K, el transporte electrónico queda bien descrito por el modelo de *small polarons*, y para temperaturas mayores $T > 200$ K un mecanismo térmicamente activado describe las curvas razonablemente bien [7, 38]. Dos eventos pueden estar asociados a esta transición: *i*) Desproporción de cargas (*Charge Disproportionation*: CD) ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) [39, 40] y *ii*) Ordenamiento de cargas (*Charge Ordering*: CO) asociado a un acoplamiento electrón-fonón [39, 37, 29], ambos relacionados a la cantidad de hierro tetravalente (Fe^{4+}). En mediciones de $C_p(T)$, una transición similar fue observada en $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [40, 41]. Cabe señalar que la transición en la curva resistiva puede estar asociada con un evento magnético debido a que en las curvas de magnetización y espectros de Mössbauer se

observa una transición antiferromagnética en la misma región en la que acontece el evento térmico en la curva de resistividad (los valores de T_N se encuentran entre 180-200 K, la diferencia es causada por la variación en el contenido de oxígeno) [40, 42, 43, 44]. Cabe destacar, que como efecto del enfriamiento cerca de 77 K se observó la formación de un estado vítreo (interacciones de espín entre los iones de Fe^x) y/o un estado metálico paramagnético inducido en ambos sistemas $La_{1.5}Sr_{1.5}Fe_3O_{8+\delta}$ y $LaSr_2Fe_3O_{8+x}$ [45, 40, 41, 46].

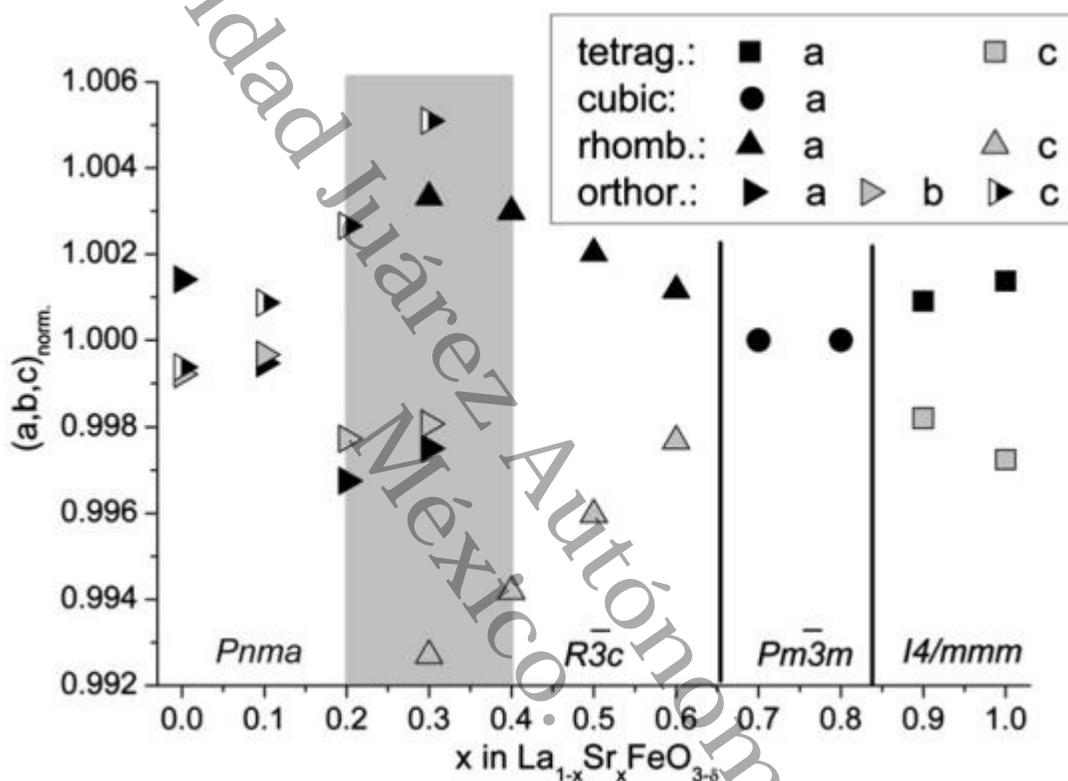


Figura 1-1 Dependencia de la distorsión métrica de la norma de simetría cúbica (a , b , c) en x para $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. El rango de x donde las fases romboédrica y ortorrómbica se encuentran simultáneamente está marcado con un recuadro gris [26].

1.2. Efectos de aplicar alta presión en $La_{1+x}T_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$

La presión externa se ha usado como una herramienta para modificar las propiedades físicas de la perovskita $LaFeO_{3-\delta}$. En artículos científicos se tiene el reporte de medidas magnéticas y de resistividad llevadas a cabo como función de la presión. Uno de los resultados observados debido a la aplicación de presión es una transición de fase de primer orden en $LaFeO_{3-\delta}$, de una fase ortorrómbica a una tetragonal, la cual emerge para presiones entre $30 < P < 50$ GPa a temperatura ambiente. Este cambio estructural modifica el

comportamiento magnético, su efecto en los espectros de ^{57}Fe Mössbauer es la disminución del componente magnético que conduce a un cambio de fase magnética a una no magnética. Una vez completado el cambio estructural, según las curvas resistivas el proceso de metalización se inicia en $P > 50$ GPa y se completa a presiones mayores que 110 GPa, la dependencia de la temperatura muestra una función cuadrática (T^2 : metal con momentos magnéticos). En conclusión, la transición de fase magnética en $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ se debe a un *crossover* de Alto Espín-Bajo Espín (*High Spin-Low Spin*: HS-LS) del Fe^{3+} [47, 48, 49]. En comparación con $\text{YFeO}_{3-\delta}$, las fases a alta presión corresponden a Bajo Espín del Fe^{3+} [49]. Estudios de este tipo también se han realizado para algunas perovskitas sustituidas con metales alcalinos, $\text{R}_{1-y}\text{T}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ (R=La; T=Ba, Ca, Sr), el interés en estos sistemas es su analogía estequiométrica con los cupratos superconductores de alta temperatura crítica (*High Critical Temperature*: HTc), RTCO.

Los compuestos base La, $\text{La}_{1-y}\text{T}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ (T=Ba, Ca, Sr), han sido muy poco estudiados como función de la presión, sólo hay un reporte de los sistemas $\text{La}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$. La ferrita $\text{La}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{FeO}_3$ ($\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$) fue caracterizada por curvas de magnetización $M(T, H, P)$, mediante mediciones de $M(T, P)$ se observó una transición relacionada con una desproporción de cargas (CD) con $T_{CD} \approx 250$ K en la cual no se manifiestan cambios para presiones cercanas a 10 kbar (1 GPa). En la misma región de presión, a bajas temperaturas se identificó una transición en los estados de espín. Este evento fue asociado con el cambio de un comportamiento antiferromagnético (AFM) a uno ferromagnético (FM) como consecuencia del incremento de los estados LS del Fe^{3+} . Por otro lado, mediciones de $M(H, P)$, a bajas temperaturas se identificó un ordenamiento AFM y se propuso el mecanismo VRH para temperaturas menores a T_{CD} [10]. El cuprato análogo, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, fue reportado con una fase ortorrómbica con deficiencia de oxígeno. Las curvas de susceptibilidad muestran que este compuesto es superconductor con $T_c \sim 88-95$ K, y se ha observado que el comportamiento de $\chi(T)$ en dicho intervalo de temperatura está fuertemente ligado al contenido de oxígeno [50]. No hay hasta ahora ningún reporte de estudios de alta presión en este compuesto. En general, para los materiales cerámicos la caracterización a alta presión aplicada se complica por la fragilidad de los compuestos. En este trabajo, se tratará de disminuir esta característica mecánica a través del dopaje intentando alcanzar un carácter metálico. Continuando con los sistemas $\text{La}_{1-y}\text{T}_y\text{FeO}_{3-\delta}$, en el caso de T=Sr, existe un solo reporte de espectroscopía ^{57}Fe Mössbauer en función de la presión ($P \leq 50$ GPa), específicamente para la composición $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$). Estas mediciones revelan una transición de estado magnético: de un estado AFM a uno FM con presión crítica de 23 GPa [51]. No se han encontrado hasta el momento reportes de estudios de alta presión para los sistemas $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-\delta}$.

1.3. Objetivos

El alcance propuesto en este trabajo de investigación se resume en los objetivos que a continuación se enuncian.

1.3.1. General

Estudiar la evolución de las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte electrónico de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{T} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $x = 0, 0.5, 1$; $0 \leq \delta \leq 1$) como función de tratamientos térmicos, contenido de oxígeno, presión externa y dopaje.

1.3.2. Secundarios

- Investigar si se puede alcanzar un estado metálico en los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{T} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) aplicando alta presión y dopaje.
- Evaluar la estabilidad estructural, termodinámica, electrónica y los modos magnéticos en el estado fundamental.
- Determinar la evolución bórica de la estructura espacial y de las propiedades electrónicas de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

1.4. Justificación

En esta tesis se abordan las principales características de las tres clases de superconductores (*HTc*) no convencionales: calcogenuros, pnictidos y cupratos laminares. La teoría de acoplamiento débil (*Weak-coupling theory*) y el modelo de acoplamiento entre capas (*Interlayer coupling model*) son mecanismos que describen la superconductividad no convencional así como la disminución del carácter magnético o la variedad de características del estado normal para esta clase de materiales siendo altamente controversiales, por tanto no bien conocidos. Dicha controversia ha vuelto muy activo el campo de los superconductores *HTc* no convencionales. Una interrogante en esta área es la secuencia en la que surgen el magnetismo y la superconductividad en estos sistemas tipo

capas (laminares). Son de particular interés los sistemas de estructura cristalina laminar que manifiestan la sucesión magnética-superconductor; $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Partiendo de estos sistemas al sustituir todos los iones de Cu por los de Fe resultan los sistemas $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ y generalizando para cualquier metal de transición se tienen los compuestos $\text{RT}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ los cuales son isomorfos a los superconductores $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ y además su estructura contiene capas de Fe justo como los cupratos laminares, pnictídeos y calcogenuros superconductores (véase Figura 1-2). En este contexto surgen las siguientes preguntas: (i) ¿Por qué no desaparece (disminuye) el magnetismo ni se observa superconductividad en la serie $\text{RT}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ cuando se varía el contenido de oxígeno (justo como se observa en $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)?, (ii) ¿Existe algún otro parámetro de control (tal como la presión o la sustitución) que podría llevar a esta desaparición del estado magnético en los compuestos $\text{RT}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$?

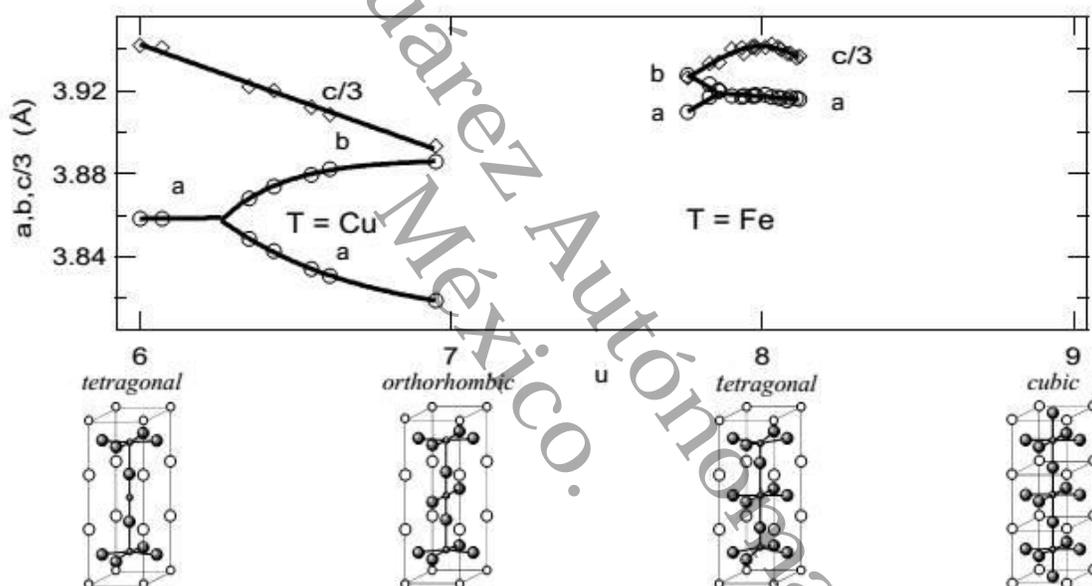


Figura 1-2 Comportamiento estructural de los sistemas $\text{YBa}_2\text{T}_3\text{O}_u$ como función del contenido de oxígeno y del metal de transición $\text{T} = \text{Cu}$ y Fe [52].

Con la finalidad de estudiar los sistemas; $\text{RT}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$, se plantea iniciar con compuestos que tengan iones R no magnéticos. Lo anterior dado que el magnetismo adicional de R (tal como Gd, Tb, Ho...etc.) complica el análisis. Los estudios químicos y estructurales del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$, revelan que no es susceptible a una amplia variación en el contenido de oxígeno y además que este sistema presenta un estado ferromagnético muy estable, y por tanto difícil de modificar. Considerando que los sistemas $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ con $\text{R} = \text{Lu}$ y Yb no son estructuralmente estables [9], en este trabajo se aborda el estudio del compuesto $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ perteneciente a la serie $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Este sistema posee un

ordenamiento magnético y una estructura cristalina manipulables: influenciadas por el contenido de oxígeno, observándose modificaciones en sus propiedades electrónicas. Por otro lado, se ha encontrado que $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ manifiesta un doble carácter de valencia (Fe^{3+} y Fe^{4+}) y que el orden magnético disminuye con el contenido de Fe^{4+} [6]. La variación de valencia del Fe es consecuencia del contenido de oxígeno O^{2-} no estequiométrico generado por vacancias presentes en la estructura. El efecto del oxígeno excedente se observa de forma clara en la Figura 1-3. Nótese que al aumentar el contenido de O, el porcentaje de Fe^{3+} disminuye (esto ocurre en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, véase la Figura 1-4). Como resultado existe una disminución del magnetismo misma que es generada por vacancias presentes en la muestra, y que tienen como efecto la generación de un sitio extra en la región tetrahedral de interacción del Fe. Lo anterior fue determinado mediante estudios de microscopia Mössbauer en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ [1].

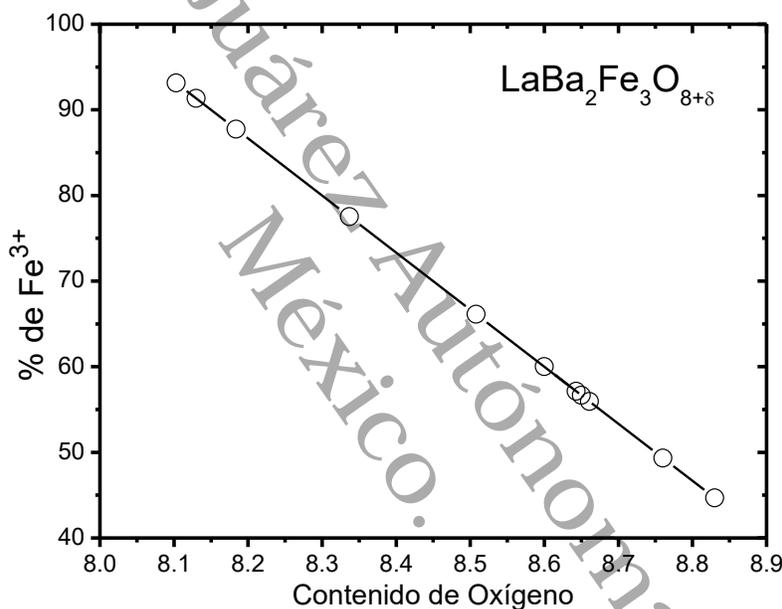


Figura 1-3 Evolución del contenido de Fe^{3+} como función del Oxígeno en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos [1, 53]).

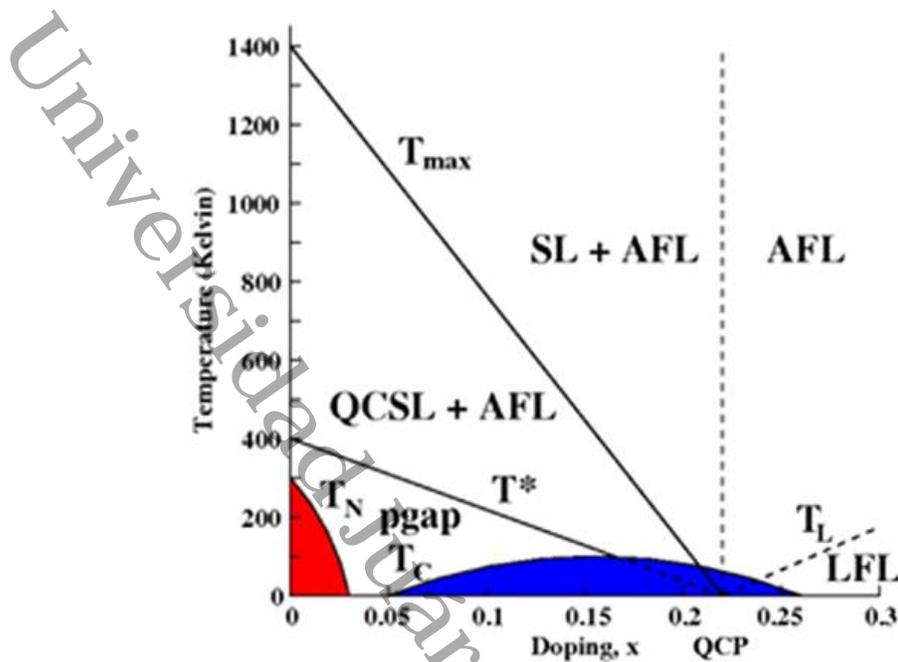


Figura 1-4 Candidato a diagrama de fase para los HTc cupratos superconductores: nótese que al incrementar el dopaje el estado antiferromagnético disminuye hasta ser suprimido [54]. Nota: QCSL: Líquido Cuántico de Espín Crítico, SL: Líquido de Espines, FL: Líquido de Fermi, AFL: Líquido de Fermi Anómalo. LFL: Líquido de Fermi-Landau.

Los resultados mencionados motivan este trabajo para investigar los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T=\text{Ba, Ca, Sr}$) los cuales se prevén como excelentes prospectos para estudiar el magnetismo de los compuestos perovskitas tipo capas: $\text{RT}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$, en particular, la forma en que puede ser eliminado y ver si eventualmente la superconductividad puede emerger. Se aborda tanto la síntesis como la caracterización estructural, magnética y térmica de estos sistemas base La. Se investiga igualmente cómo la relación $\text{La}^{3+}:\text{T}^{2+}$ y el dopaje de O^{2-} afectan el comportamiento del estado magnético. De igual modo, se busca determinar las propiedades electrónicas a bajas temperaturas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T=\text{Ba, Ca, Sr}$) de los cuales pocos reportes existen hasta el momento, para compararlos con los del compuesto $\text{Y}\text{T}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$.

2. Marco teórico

En esta sección se presentan detalles estructurales y magnéticos de los sistemas férricos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ así como los fundamentos teóricos que se emplearon en el análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

2.1. Descripción de las estructuras tipo perovskitas

Las perovskitas se clasifican dentro de los materiales cerámicos (materiales inorgánicos procesados). Estudios estructurales han permitido identificar docenas de fases cerámicas específicas, cada una de ellas definidas por su composición y estructura cristalina. Dentro de la variedad estructural que poseen, se encuentra aquella denominada ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión, generalmente oxígeno. Una clasificación de los sistemas que tienen esta estructura tipo perovskita se muestra en la Figura 2-1.

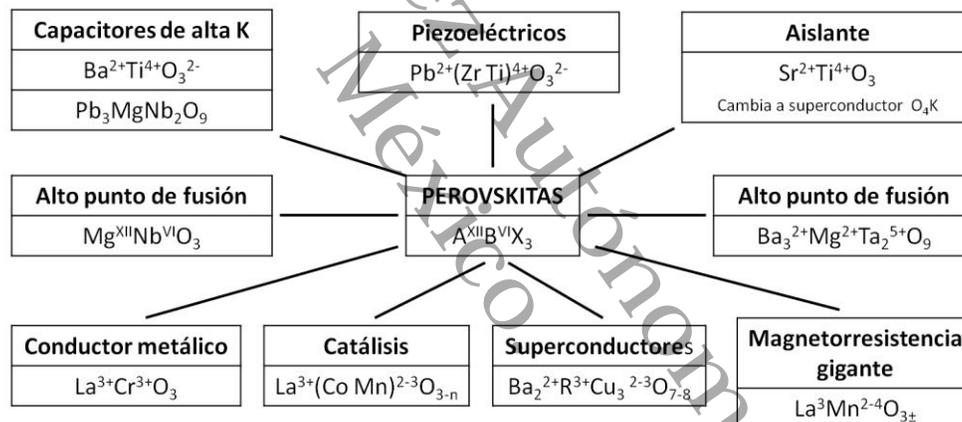


Figura 2-1 Un candidato de clasificación general de las perovskitas $\text{A}^{\text{XII}}\text{B}^{\text{VI}}\text{X}_3$ de acuerdo a sus propiedades [55](K: constante dieléctrica).

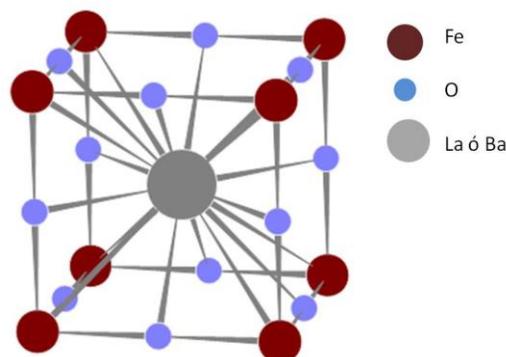


Figura 2-2 Esquema de una estructura ABX_3 tipo perovskita del compuesto $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos de la referencia [9]).

En general, el arreglo estructural que presentan las perovskitas ABX_3 es simple, los iones forman una estructura cúbica (isométrica), con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (véase Figura 2-2). Cabe señalar que, la fórmula estructural debe escribirse explícitamente con el número de coordinación de cada ión y para ser más específicos puede incluirse la simetría local. La síntesis de estos materiales puede realizarse mediante diversas técnicas, entre ellas: reacción en estado sólido, sol-gel y por microondas, que son las más comunes. La primera, se utiliza cuando hay procesos que involucran óxidos y carbonatos. La segunda, es más apropiada cuando hay presencia de fases con mezcla de cationes compleja y alta orientación estructural. La última, es empleada por su rapidez de reacción para sintetizar los sistemas, entre 1 y 2 minutos.

Por otro lado, las perovskitas ABX_3 poseen defectos puntuales en la estructura, los cuales pueden ser sustitucionales y/o vacancias. Los defectos sustitucionales modifican la estructura cristalina (bulto), alterando la composición química (en general varía el contenido de oxígeno). A diferencia de lo anterior, las vacancias generan un desbalance de cargas, que se compensa con la oxidación parcial de un ión (valores divalentes de valencia) [55].

En la Figura 2-1 puede identificarse la familia de superconductores ($Ba_2^{2+}R^{3+}Cu_3^{2-3}O_{7-\delta}$), de la cual se obtiene la familia $Ba_2^{2+}R^{3+}Fe_3^{3-4}O_x$ al sustituir totalmente el ión de Cu por Fe y donde R es un elemento de tierras raras o Y. Cabe destacar que, la sustitución no modifica la estructura base tipo ABX_3 , por lo que el sistema $RBa_2Fe_3O_x$ (R=La), se dice es isomorfo al grupo de origen y posee las características antes mencionadas para las perovskitas ABX_3 . Si se generaliza para cualquier metal alcalino se tienen los sistemas $RT_2Fe_3O_x$ (R= tierra rara o Y; T= Be, Mg, Ca, Sr, Ba...) que de igual manera son isomorfos a la serie $Ba_2^{2+}R^{3+}Fe_3^{3-4}O_x$.

2.1.1. Efecto de la presión externa sobre la red cristalina

En años recientes, experimentos de transporte electrónico han jugado un papel muy importante en el estudio de muchos fenómenos a alta presión incluyendo superconductividad inducida por presión, transiciones del tipo aislante-metal (*Insulator Metal Transitions*: IMT) y comportamientos cuánticos críticos.

El efecto de la presión en los materiales puede ser clasificado en dos grandes categorías: compresión de la red cristalina y cambios en la estructura electrónica. Sin embargo, estos dos efectos no son independientes del todo. Pero en esta sección sólo trataremos lo que refiere a la red cristalina.

La aplicación de presión externa a un material puede dar origen a una variedad de cambios significativos, entre ellos: disminución de las distancias interatómicas, cambios en los espectros electrónicos y/o fonónicos, incremento de la energía libre (*Gibbs*) y transiciones de fases electrónicas y estructurales. Como los átomos son acercados, la red se vuelve más rígida e incompresible ya que los átomos tienen que vencer fuertes potenciales repulsivos. De igual modo, la temperatura de Debye, Θ_D , definida como la temperatura a la cual todos los modos de vibración están excitados, también incrementa llevando a cambios en los espectros de fonones. Como un resultado, cambios significativos en las propiedades de bulto, así como en las propiedades de transporte y calor específico son esperados. Por ejemplo, la resistividad eléctrica (ρ) de un metal está dada por la siguiente expresión

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}$$

Ecuación 1

Donde n es el número de electrones libres por unidad de volumen, e es la carga del electrón, τ es el tiempo de relajación y m^* es la masa efectiva de los electrones. En esta expresión m^* y e no se modifican con la presión, mientras que n y τ incrementan con la presión. Para n se justifica por su dependencia volumétrica $n=N/V$. De forma similar sucede para τ el cual es proporcional a Θ_D , que también incrementa con la presión. Entonces de forma general, la resistividad de metales debería decrecer con la presión.

La energía libre de un sólido está representada por la expresión $G=E-TS+PV$. Un mínimo de G estabiliza una estructura cristalina a condiciones ambientales. Pero la energía libre del sólido incrementa con la presión, y a altas presiones, el criterio de mínima energía libre para la estructura matriz (inicial) puede no cumplirse. En tal caso, el sistema puede experimentar una transición de fase a una nueva estructura la cual satisface el criterio de mínima energía libre [56].

2.2. Comportamiento resistivo

Experimentalmente, es relativamente sencillo (no es el caso para materiales sometidos a altas presiones) realizar mediciones de las propiedades de transporte electrónico tales como: conductividad y resistividad eléctrica. El análisis de estas curvas ayuda a identificar la respuesta de un material en presencia de un campo eléctrico, la cual puede ser de carácter: aislante, semiconductor, metálico y en caso de obtenerse una resistividad eléctrica nula, se tiene alta posibilidad de superconductividad (ya que se requiere además efecto Meissner). Aunque las mediciones son relativamente fáciles de realizar, el modelado teórico es muy complejo debido a que tales propiedades involucran diversas dispersiones las cuales están fuertemente vinculadas a la estructura y componentes magnéticos. Algunos modelos que permitieron analizar las curvas de resistividad de los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T = \text{Ca, Sr, Ba}$) se describen a continuación.

2.2.1. Modelo de un semiconductor clásico

En materiales que presentan cierto grado de desorden estructural, la conductividad es influenciada principalmente por saltos térmicamente activados. A bajas temperaturas, los electrones involucrados en la conducción a través del material, están generalmente enlazados en un pozo de potencial (generado por los defectos e impurezas estructurales), conocidos como trampas (*traps*). En un material con estas características, se asume que las trampas tienen un ancho de energía ΔE , es decir, si los electrones son excitados térmicamente hasta vencer el ΔE de energía, estos pueden escapar de la trampa y moverse a través del material. En tal situación, la conductividad eléctrica σ es proporcional a la probabilidad de que los electrones puedan escapar de las trampas. Como los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac, esta probabilidad es proporcional a:

$$\sigma \approx A e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Ecuación 2

Donde A es una constante, T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann [57]. En la Figura 2-3, puede observarse la representación de una curva característica de resistividad que se ajusta con el modelo antes descrito.

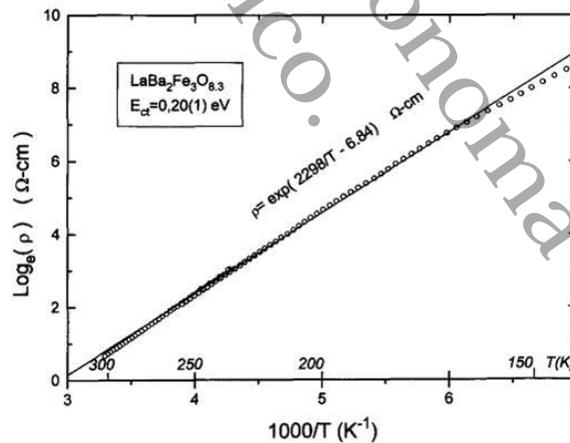


Figura 2-3 Representación logarítmica base e de la resistividad versus $1000/T$ para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea sólida al ajuste con el modelo clásico de un semiconductor [6].

Del ajuste teórico puede obtenerse el valor de la energía de activación mediante la siguiente relación:

$$E_a = \Delta * k_B$$

Ecuación 3

2.2.2. Modelo VRH (Variable Range Hopping)

En materiales que contienen un gran número de defectos o con una estructura desordenada, los electrones que pueden participar en la corriente eléctrica se mueven entre potenciales distribuidos al azar (sistema no cristalino). A bajas temperaturas, tales electrones son atraídos a los pozos de potencial, esto mediante tunelaje cuántico (o salto) al pozo de potencial adyacente. Esto es conocido como salto de rango variable (VRH: *Variable Range Hopping*). En este caso, la conductividad σ tiene una dependencia distintiva de la temperatura.

$$\sigma \approx C e^{-(D/T)^S}$$

Ecuación 4

Donde C y D son constantes, y S el exponente que caracteriza al mecanismo de conducción [58].

2.2.3. Transición aislante-metal

Existen materiales que a bajas temperaturas experimentan una transición electrónica: metal o semiconductor a aislante, en el cual la conductividad eléctrica disminuye exponencialmente con la temperatura. Dicho fenómeno es un caso especial del modelo VRH; si la densidad de estados $N(E_F)$ al nivel de Fermi es constante, este comportamiento es llamado VRH de Mott o transición aislante-metal. Mott propone que la conducción entre los estados cercanos al nivel de Fermi está dada por saltos entre los pozos de potencial adyacentes. La formulación matemática se presenta a continuación:

$$\sigma \approx \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_{VRH}}{T}\right)^{1/4}}$$

Ecuación 5

Donde T_{VRH} es la temperatura de Mott, el exponente $1/4$ es el que identifica este tipo de mecanismo de conducción [59]. Se puede observar en la Figura 2-4, una curva que muestra el comportamiento VRH.

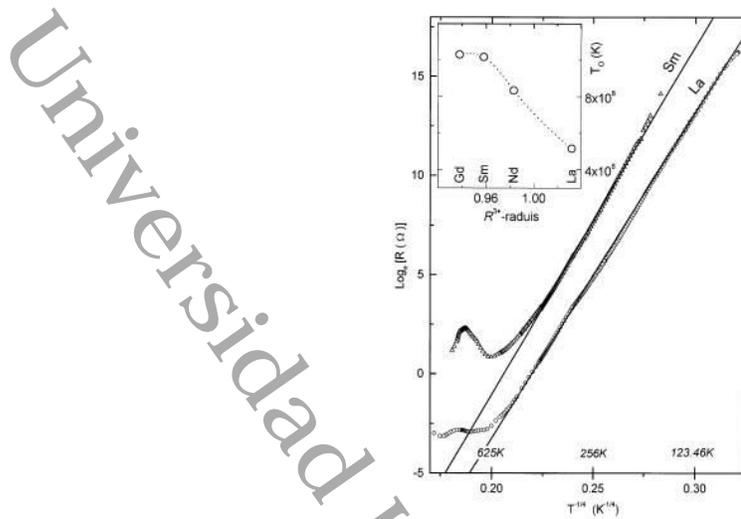


Figura 2-4 Representación logarítmica de la resistividad versus $T^{-1/4}$ para $R=La$ y Sm . Las líneas sólidas corresponden al ajuste teórico vía VRH de Mott [60].

La temperatura T_0 de Mott está relacionada con la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$ de la siguiente manera:

$$T_{VRH} = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)}$$

Ecuación 6

Donde k_B es la constante de Boltzmann y ξ la extensión espacial de los estados localizados [61].

2.2.4. Efecto de la presión en la conductividad eléctrica de semiconductores

La conductividad eléctrica se define por la ley de Ohm relacionando la densidad de corriente al campo aplicado. Esta se puede expresar en términos de la densidad de portadores de carga (n), su movilidad (μ) y carga (q) y los cuales se relacionan con la resistividad (ρ) por,

$$\sigma = n|q|\mu$$

Ecuación 7

La principal diferencia que se hace entre metales, semi-metales y semiconductores radica en la manera en la que los niveles de energía electrónicos se amplían a medida que los

átomos se acercan a la fase condensada. Los electrones de átomos vecinos se superponen y su interacción modifica los niveles atómicos originales en bandas energéticas.

En el caso de los semiconductores o aislantes, estados de valencia vacíos o estados de conducción llenos sólo pueden ser creados por excitación térmica a través de la brecha de energía o de impurezas o de otras imperfecciones de la red.

El efecto principal de la presión en la conductividad (resistividad) de semiconductores puros surge del cambio en la energía de la brecha de banda (E_g) con presión, la cual además afecta el número de electrones (n) en la banda de conducción y estados vacíos (es decir, huecos, p) en la banda de valencia llena. Para un semiconductor intrínseco, $n=p$, dada por la fórmula de acción de masas

$$n = p A_C A_V e^{\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right)}$$

Ecuación 8

Donde A_C y A_V son parámetros relacionados a la densidad de estados electrónicos de las bandas de conducción y de valencia.

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} = \frac{\partial \ln A_C}{\partial p} + \frac{\partial \ln A_V}{\partial p} - \left(\frac{1}{2k_B T}\right) \frac{\partial E_g}{\partial p} + \frac{\partial \ln \mu}{\partial p}$$

Ecuación 9

En algunos semiconductores la brecha de energía es reducida por la aplicación de presión, en otros se incrementa debido a las diferencias en la estructura de bandas.

El estudio de la variación de la brecha de energía con presión ha sido de importancia tecnológica además de mejorar el entendimiento de los estados de energía electrónicos en semiconductores.

Los semiconductores también pueden contener defectos (por ejemplo: impurezas, defectos puntuales, dislocaciones, etc.) los cuales pueden donar electrones a la banda de conducción (donadores) o aceptar electrones de la banda de valencia (aceptores). En este caso el número de electrones y huecos no son iguales y no puede ser usado lo estimado anteriormente. El principal efecto de la presión en la conductividad puede ser atribuido al término $\frac{\partial \ln \mu}{\partial p}$, donde n o p pueden ser usualmente insensibles a la presión. Por consiguiente, el coeficiente de presión de la resistencia puede ser mucho más pequeño. En este caso la resistencia puede ser en gran parte atribuida a los efectos inter-cristalinos los cuales tienen una fuerte dependencia de la presión.

En general, los efectos de la presión en la estructura electrónica se dan por el incremento de traslapes de orbitales electrónicos externos en el sólido. Los tres principales efectos son:

1. Ampliación de las bandas de energía electrónicas (es decir, incremento en el ancho de la brecha de energía).
2. Desplazamiento de las bandas de energía con respecto a la Energía de Fermi E_F , y
3. Desplazamiento del nivel de Fermi a valores más altos.

Todos estos efectos electrónicos llevan a cambios interesantes en las propiedades físicas y químicas de los materiales bajo presión externa aplicada [56].

2.3. Magnetismo Local o Extendido

Las mediciones de propiedades magnéticas permiten indagar sobre la naturaleza de los ordenamientos, así como la relación que guardan con la estructura. Un análisis del comportamiento magnético requiere la consideración de aspectos asociados a la dinámica electrónica y se abordan a continuación.

La medición de la respuesta magnética de un material en la presencia de un campo magnético es una de las técnicas de investigación más utilizadas en el área de materiales inorgánicos. La respuesta de algunos materiales en presencia de un campo magnético puede ser atractiva o repulsiva. Si el material es colocado dentro de un campo magnético H , la densidad de la fuerza de las líneas magnéticas dentro del material (inducción magnética) queda expresada como:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

Ecuación 10

Donde \mathbf{B} es la inducción magnética y \mathbf{M} la magnetización ¹.

Una característica importante que hay que considerar es la isotropía del compuesto. El material es isotrópico magnéticamente cuando la magnitud y la dirección de \mathbf{M} no dependen de la dirección en la que se aplica el campo. Esto puede observarse si el sistema se coloca en un campo magnético homogéneo y no hay fuerza de desplazamiento ni fuerza de reorientación ejercida sobre la muestra. Sin embargo, si el material no es anisotrópico magnéticamente, la fuerza magnética generada puede calcularse de la siguiente manera:

$$f = M \left(\frac{dH}{dz} \right)$$

Ecuación 11

¹ La terminología empleada en la sección 2.3 fue tomada de [62].

Es decir, la fuerza magnética que experimenta el material es igual a la magnetización por el gradiente del campo magnético.

Por otra parte, la susceptibilidad magnética de un material, χ , queda expresada por la relación escalar de la magnetización y la magnitud del campo magnético aplicado.

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Ecuación 12²

La Ecuación 12 es un caso particular de la ecuación vectorial Ecuación 13 que se cumple bajo ciertas condiciones. En general, la relación entre M y H, está dada por la ecuación:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}$$

Ecuación 13

La Ecuación 13 es un tensor de rango 2, de donde se identifica que el tensor de susceptibilidad magnética es diagonal, con elementos χ_x , χ_y , χ_z . Si un material es magnéticamente isotrópico, cualquier orientación del material con respecto al campo magnético resultaría en un tensor de susceptibilidad diagonalizado, donde $\chi_x = \chi_y = \chi_z$. En este caso la dirección de M coincide tanto con la dirección de H y B, entonces la susceptibilidad magnética es una medida de bulto.

Si una muestra en polvo es colocada en un campo magnético, la susceptibilidad magnética correspondiente al bulto del polvo es χ_p , es isotrópica y es igual al promedio de las tres susceptibilidades magnéticas principales (Ecuación 14).

$$\chi_p = \chi_x + \chi_y + \chi_z$$

Ecuación 14

El signo de la susceptibilidad magnética generalmente depende de si los electrones en estado base están apareados o desapareados. La habilidad para acomodar los electrones desapareados en capas con estados térmicamente excitados no poblados, puede contribuir sustancialmente a la susceptibilidad magnética. Es posible observar un valor negativo para esta propiedad cuando el estado fundamental tiene un estado de espín electrónico llamado singlete (*singlete*). Sin embargo, toda la materia puede dividirse en dos categorías: diamagnéticas y paramagnéticas. El diamagnetismo se caracteriza por espín electrónico apareado y la repulsión en sentido contrario de la región del campo alto. Un material diamagnético presenta una inducción magnética B más pequeña que el campo aplicado H y su susceptibilidad es negativa. En el paramagnetismo se encuentra que el estado electrónico de espines es no apareado dentro de los átomos por lo cual al colocar el material en un

² La Ecuación 12 y Ecuación 13 se tratan para medios lineales.

campo magnético alto éste experimenta una atracción. En este caso, el campo magnético inducido B es más grande que el campo magnético estático H y la susceptibilidad es positiva.

Siguiendo con la interacción del campo magnético con la materia, se pueden considerar dos interacciones en el paramagnetismo, las cuales son el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo. Estos son estados magnéticos donde los espines tienden a orientarse unos con respecto a otros. Cuando los espines se orientan de forma paralela se conoce como ferromagnetismo. Sin embargo, cuando se ordenan de forma antiparalela se conoce como antiferromagnetismo (véase Figura 2-5) [62]. Un caso especial sucede cuando la alineación antiparalela de los espines no es de la misma magnitud y por lo tanto sus momentos magnéticos netos no se cancelan, este caso es llamado ferrimagnetismo [63].

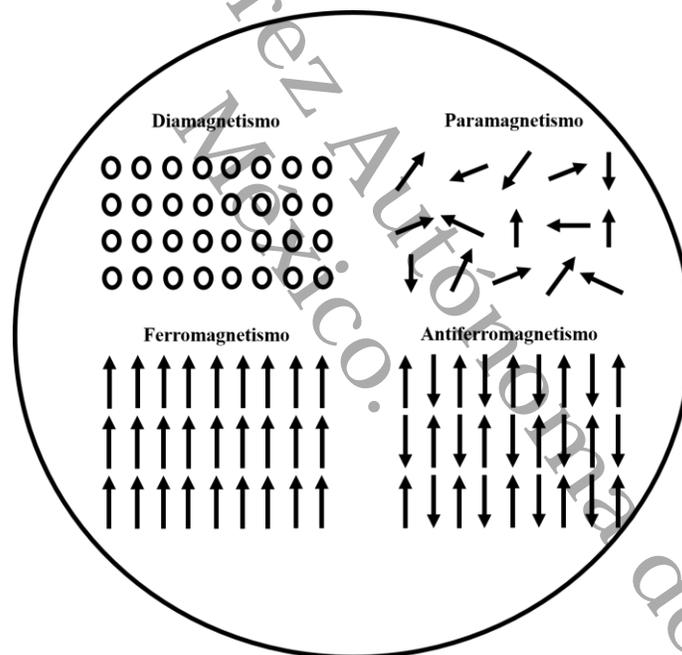


Figura 2-5 Esquema de la orientación de los espines en dos dimensiones (2D) para algunos tipos de comportamientos magnéticos.

2.3.1. Reglas de Hund

Alrededor de 1927, el físico alemán Friedrich Hund formuló un conjunto de reglas, las cuales son usadas para determinar el estado fundamental de un átomo multi-electrónico. Cada una de las reglas de Hund se describe a continuación.

2.3.1.1. Primera regla de Hund

El valor de espín total S es el máximo permitido por el principio de exclusión.

Esta regla tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli y la interacción repulsiva de Coulomb entre los electrones. El principio de exclusión de Pauli no permite que dos electrones con el mismo espín estén en el mismo estado. Por lo que, dos electrones con el mismo espín se mantienen más alejados que si ambos tuvieran espines diferentes.

2.3.1.2. Segunda regla de Hund

El valor del momento angular orbital L es el máximo compatible con este valor de S .

Esta regla se refiere a la disminución de la repulsión entre los electrones. Se puede entender desde el punto de vista clásico (interacción Coulombiana), que si todos los electrones están orbitando en la misma dirección (mayor momento angular orbital) poseen una menor frecuencia que si algunos de ellos orbitan en direcciones opuestas. En el último caso, se presenta un aumento de la fuerza de repulsión, como consecuencia los electrones se separan. Esta fuerza les añade energía potencial, por lo que su nivel de energía es más alto.

2.3.1.3. Tercera regla de Hund

El valor del momento angular total J es $|L-S|$ cuando la capa no llega a estar llena hasta su mitad y $L+S$ cuando se sobrepasa esta mitad (cuando la capa está medio llena, $L=0$, de donde $J=S$).

La tercera regla de Hund surge como resultado del signo de la interacción espín-órbita para un electrón. Cuando el espín es opuesto al momento angular orbital la energía es más débil, los pares de energía débil m_L , m_S se cancelan progresivamente cuando se añaden electrones a la capa. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cuando la capa se llena más de la mitad, el estado de energía mínima tiene espín paralelo al eje de la órbita [64].

2.3.2. Criterio de Stoner

Edmund Stoner fue un físico teórico inglés que se dedicó al estudio de la naturaleza del magnetismo. En 1938 desarrolló la teoría colectiva de los electrones del ferromagnetismo. En esta teoría, las bandas electrónicas pueden dividirse en dos tipos: aquellas conformadas por espines hacia arriba (*up*) y otras por espines hacia abajo (*down*). Esto se justifica con el Principio de exclusión de Pauli, en otras palabras, la ganancia energética relativa a la interacción de intercambio es mayor que la pérdida de energía cinética. Los electrones propician el magnetismo, si uno de los dos estados *up* o *down* es favorecido, es decir, el estado más poblado da el carácter magnético.

El parámetro de Stoner (I) [65], el cual mide la correlación de la fuerza de intercambio para el ferromagnetismo es:

$$N(E_F)I(E_F) > 1$$

Ecuación 15

Donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi. El parámetro de Stoner afecta la susceptibilidad magnética del siguiente modo:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - N(E_F)I(E_F)}$$

Ecuación 16

Donde χ_0 es la susceptibilidad de los electrones que no interactúan.

2.3.3. Ley de Curie-Weiss: paramagnetismo

La ley de Curie se deriva a partir del magnetismo de un conjunto de iones con momento angular idéntico J . Se deduce a partir de considerar una excitación térmica de los estados $2J+1$ (los estados de más baja energía) de los iones, de tal forma que la energía libre de Helmholtz está dada por:

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^{-J} e^{-\beta \gamma H J_z}, \quad \gamma = g(JLS)\mu_B, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Ecuación 17

Si estos iones son sometidos a un campo magnético, la magnetización que experimentan es la siguiente:

$$M = - \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right) = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H)$$

Ecuación 18

Donde B_J es la función de Brillouin que se define como

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

Ecuación 19

Note que cuando $T \rightarrow 0$ para un H fijo, $M \rightarrow (N/V)\gamma J$, es decir, cada ión está alineado con el campo, $|J_z|$ tiene su máximo valor (saturación) J . Sin embargo, este caso acontece sólo cuando $k_B T \ll \gamma H$; $\gamma H/k_B \approx \hbar \omega_c/k_B \approx 1$ K en un campo de 104 gauss, uno normalmente encuentra el límite opuesto, excepto a las temperaturas más bajas y campos altos.

Cuando $\gamma H \ll k_B T$ para valores pequeños de x la expansión de la $\coth(x)$ es

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + O(x^3)$$

Ecuación 20

Por lo que la función de Brillouin en estas condiciones es

$$B_J(x) \approx \frac{(J+1)}{3J}x + O(x^3)$$

Ecuación 21

Y la expresión de la susceptibilidad magnética volumétrica es la siguiente:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T} \dots, \quad k_B T \ll g\mu_B H$$

Ecuación 22

Y la susceptibilidad molar

$$\chi = N_A \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T}$$

Ecuación 23

Por otro lado, Pierre Curie derivó una ecuación empírica mediante experimentos de magnetismo en materiales paramagnéticos y obtuvo la siguiente relación:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Ecuación 24

Donde C es la constante de Curie para un ión orbitalmente inactivo (Ecuación 25), cuyo valor depende del número de electrones desapareados y del valor de g (factor de Landé).

$$C = \frac{N(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B}$$

Ecuación 25

Una interacción magnética débil entre los espines vecinos en un material cristalino puede ser aproximada como una perturbación de la Ecuación 24. Esta interacción puede ser descrita modificando el factor de dependencia, es decir, el factor de temperatura por el término $(T-\theta)$, dando como resultado la ley de Curie-Weiss (Ecuación 26)

$$\chi = \frac{N(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B(T-\theta)}$$

Ecuación 26

Donde χ es la susceptibilidad molar (emu/mol) y θ (K) la constante de Weiss [62, 66].

2.3.4. Efectos de alta presión en la susceptibilidad magnética

Experimentos que involucran la aplicación de altas presiones, proporcionan gran cantidad de información acerca de las propiedades magnéticas. Para algunos ferromagnetos itinerantes existe una presión crítica en la cual desaparece el carácter ferromagnético, y estos sistemas se convierten en no magnéticos. Este nuevo estado no magnético tiene que ser distinguido del estado paramagnético cerca de T_c , siendo verdaderamente no magnético de modo que no existan momentos magnéticos microscópicos. De la termodinámica se obtiene la relación entre la dependencia de presión del momento magnético σ , la Temperatura de Curie T_c y la susceptibilidad χ

$$\frac{d \ln \sigma}{dP} = \lambda \frac{d \ln T_c}{dP} = -\frac{\lambda}{2} \frac{d \ln \chi}{dP}$$

Ecuación 27

Donde el coeficiente λ depende del modelo subyacente y su valor sigue una clasificación de la interacción magnética presente en el sistema estudiado.

En un diagrama de *Arrott* la presión muestra un cambio paralelo de las respectivas isothermas [ver Figura 2-6 (a)].

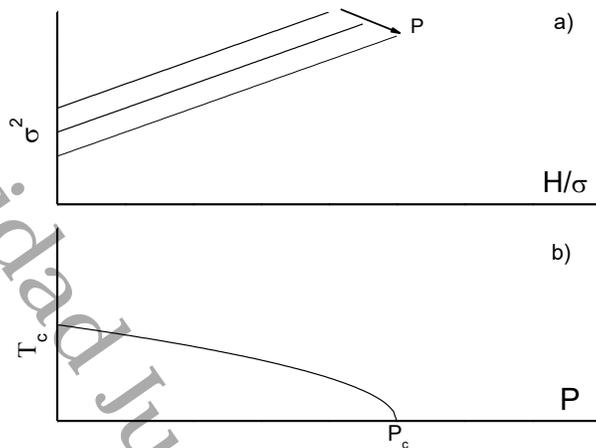


Figura 2-6 (a) Diagrama Arrott para la presión externa como parámetro (σ : momento magnético), (b) dependencia de la presión de la temperatura de Curie T_c de acuerdo con la Ecuación 28.

Para algunos compuestos con base Fe, tales como Fe-Ni, Fe-Pd, y Fe-Pt se encuentra una relación muy simple para el cambio de la temperatura de Curie con la presión como se muestra en la Ecuación 28.

$$\frac{dT_c}{dP} = -\frac{\alpha}{T_c} \Rightarrow T_c^2(P) = T_c^2(0) \left(1 - \frac{P}{P_c}\right), \quad P_c = \frac{T_c^2(0)}{2\alpha}$$

Ecuación 28

Donde P_c es la presión crítica para la desaparición del magnetismo [ver Figura 2-6 (b)]. Cabe mencionar que cerca de la presión crítica, el sistema comienza a transformarse a un estado no magnético. Este estado es diferente del estado paramagnético el cual aparece cerca de la temperatura crítica T_c este se debe a un desorden de largo alcance entre los espines. Esta es la razón por la que los experimentos como función de la presión son más útiles para distinguir entre estos dos estados “no magnéticos” pero diferentes microscópicamente [67].

2.4. Efecto Mössbauer

Por muchos años se ha reconocido que los rayos gamma emitidos cuando el núcleo radioactivo en estados excitados decae podrían excitar a otros núcleos estables del mismo isótopo, dando lugar a la absorción de resonancia nuclear y fluorescencia. Sin embargo, los primeros intentos de detectar este proceso resonante no fueron exitosos principalmente por

el retroceso nuclear, el cual acompaña la emisión y absorción de rayos gamma por un núcleo libre. Como un resultado de este retroceso nuclear la energía de los rayos gamma es menor que la diferencia de energía entre los dos niveles nucleares, mientras que, si se produce la absorción resonante, la energía del rayo gamma entrante necesita ser mayor que esta diferencia de energía. Cuando está en una matriz sólida, el núcleo ya no está aislado, sino que está fijo dentro de una red. En esta situación, la energía de retroceso puede ser menor que la más baja energía vibracional de la red cuantificada y consecuentemente el rayo gamma puede ser emitido sin ninguna pérdida de energía debido al retroceso del núcleo. Entonces la probabilidad de tal evento libre de retroceso depende de la energía del rayo gamma nuclear, el efecto Mössbauer se restringe a ciertos isótopos con estados excitados bajos. Esta probabilidad también depende de la temperatura y de las propiedades vibracionales del sólido en el cual es situado el núcleo Mössbauer. El rayo gamma Mössbauer tiene una dispersión finita en energía (véase la Figura 2-7), la cual es cuantificada por un ancho de línea, definida como el ancho completo de la intensidad máxima a la mitad y relacionado con el tiempo de vida del estado nuclear excitado. La facilidad con que el efecto Mössbauer es observado para un isótopo particular es fuertemente dependiente del valor del ancho de línea de los rayos gamma. Esto impone restricciones adicionales a los isótopos para los que la espectroscopia Mössbauer es de uso práctico. En general, el efecto Mössbauer es optimizado para rayos gamma de baja energía asociados con núcleos fuertemente enlazados en una red cristalina a bajas temperaturas.

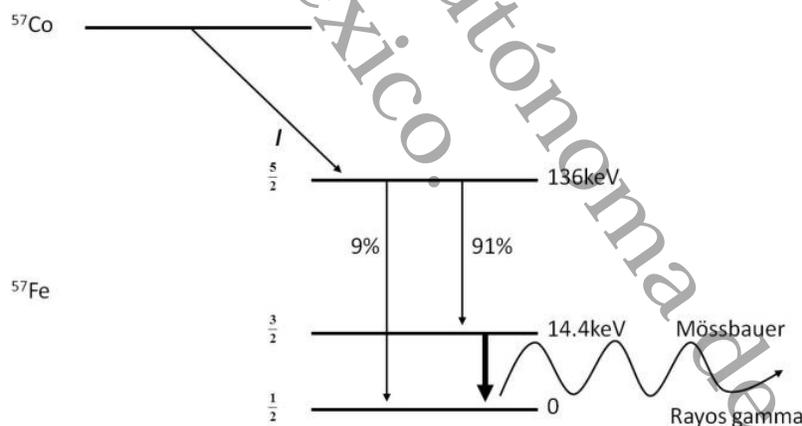


Figura 2-7 Esquema del decaimiento nuclear de ^{57}Co mostrando la transición dando lugar a los rayos gamma Mössbauer 14.4 keV [68].

El primer ejemplo de absorción de resonancia sin retroceso de rayos gamma fue observado por Mössbauer usando ^{191}Ir y el efecto que lleva su nombre ahora se ha detectado en más de cien isótopos. Por ejemplo, el ^{57}Fe el cual tiene la combinación de propiedades con más ventajas para la espectroscopia Mössbauer, la gran mayoría de los

estudios se desarrollan en relación con este isótopo y la técnica ha sido ampliamente utilizada para la investigación de compuestos que contienen hierro [68].

2.5. Calor específico de un sólido cristalino

El comportamiento térmico de un material puede describirse a través del calor específico. El calor específico es la cantidad de energía calorífica necesaria por mol para aumentar la temperatura del sólido cristalino en un grado. Peter Debye determinó el tratamiento teórico que reproduce con mayor exactitud los resultados experimentales. Debye considero que los átomos están fuertemente acoplados. Encontró que los movimientos atómicos individuales están dados por una superposición de modos elásticos de vibración longitudinal del sólido. Es decir, las vibraciones térmicas de los átomos del sólido se pueden expresar como una combinación de ondas elásticas estacionarias en un gran intervalo de frecuencias, donde cada modo se puede considerar como un oscilador armónico independiente. En este caso, se aplica la distribución de Boltzmann [69]. Debye obtuvo la siguiente ecuación:

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

Ecuación 29

donde γ y β son los coeficientes de las contribuciones electrónicas y fonónicas, correspondientemente, las relaciones para estos coeficientes se muestran a continuación:

$$\gamma = 3k_B^2 N(E_F)$$

Ecuación 30

$$\beta = \frac{9k_B N_0}{\Theta_D^3}$$

Ecuación 31

Donde N_0 , es el número de Avogadro, $N(E_F)$ la densidad de estados al nivel de Fermi y Θ_D la temperatura característica de Debye [70].

Por otro lado, el análisis de la curva de calor específico puede llevarse a cabo bajo las consideraciones de Clausius y Clapeyron ilustradas en la ecuación que lleva su nombre y que se describe a continuación.

2.5.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron

Esta ecuación permite caracterizar una transición de fase de primer orden de un sistema monocomponente. En un diagrama P - T (Presión-Temperatura), la línea que separa ambos estados es conocida como curva de coexistencia. La relación de Clausius-Clapeyron permite determinar la pendiente de dicha curva. Una expresión matemática de esta relación es la siguiente:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = P \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Ecuación 32

Donde ΔS es la entropía, ΔH es la entalpía de cambio de fase o calor latente, ΔV es el volumen, P es la presión, T la temperatura y dP/dT es la pendiente de la curva de coexistencia [71].

2.5.2. Calentamiento de una sustancia pura

Cuando se tiene una sustancia pura, que experimenta una variación de su temperatura, siendo la presión inicial y la final la misma, la variación de la entropía de la sustancia es:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T}$$

Ecuación 33

como el proceso para obtener la capacidad calorífica es reversible, entonces la temperatura de la sustancia varía gradualmente por igual en todos sus puntos, siendo la presión siempre la misma durante el experimento. En este caso, se tiene que el cambio en el calor Q está dado por:

$$\delta Q = mC_p dT$$

Ecuación 34

y la variación de entropía [72] se puede reescribir como:

$$\Delta S = m \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T}$$

Ecuación 35

3. Técnicas y detalles experimentales

Esta sección constituye la base experimental empleada para la caracterización física de los sistemas férricos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, a continuación, se describen las diversas técnicas experimentales, así como la forma detallada en que se llevaron a cabo para la síntesis, caracterización estructural, electrónica y magnética de los compuestos obtenidos.

3.1. Síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0, \frac{1}{2}, 1$)

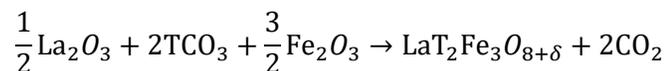
La técnica de síntesis que se empleó para obtener los materiales de interés fue reacción en estado sólido, uno de los métodos más empleados para la síntesis de sólidos policristalinos. El procedimiento básico de reacción consiste en activar la interacción entre los compuestos (precursores) por medio de excitación térmica durante un periodo de tiempo prolongado, pudiéndose llevar en diferentes etapas y bajo condiciones controladas.

Los precursores utilizados para las diferentes reacciones fueron óxido de Lantano (La_2O_3), carbonato del metal alcalino (TCO_3 , T= Ba, Sr, Ca) y óxido férrico (Fe_2O_3). El proceso de síntesis se describe a continuación.

3.1.1. Reacción y cálculo estequiométrico

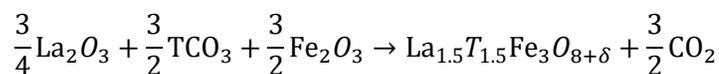
En primera instancia, se hizo el planteamiento de la reacción que puede acontecer entre los precursores durante el proceso de síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (T= Ba, Sr, Ca), para ello se propusieron las siguientes reacciones considerando las diferentes concentraciones de $\text{La}^{3+}/\text{T}^{2+}$:

$$x = 0$$



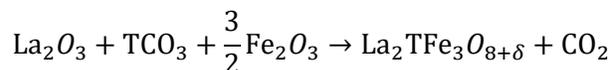
Ecuación 36

$$x = \frac{1}{2}$$



Ecuación 37

$$x = 1$$



Ecuación 38

Posteriormente, se realizó el cálculo estequiométrico para los diferentes compuestos férricos y los resultados se presentan en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1 Detalles de los reactivos y resultado del cálculo estequiométrico para las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Reactivo	Marca	%Pureza	%m		
			x=0	x=0.5	x=1
La ₂ O ₃	Riedel-de Haën	>99.90	20.44	31.33	42.72
BaCO ₃	Aldrich	99.999	49.51	37.95	25.87
Fe ₂ O ₃	Riedel-de Haën	>99.00	30.05	30.71	31.41
La ₂ O ₃	Aldrich	99.999	22.97	34.23	45.33
BaCO ₃	Aldrich	99.999	55.66	41.46	27.46
Fe ₂ O ₃	Aldrich	>99.995	33.78	33.55	33.33
La ₂ O ₃	Aldrich	99.999	31.66	43.02	52.43
CaCO ₃	Aldrich	≥99.995	38.90	26.43	16.10
Fe ₂ O ₃	Aldrich	≥99.995	46.54	42.17	38.54
La ₂ O ₃	Aldrich	99.999	26.72	38.22	48.70
SrCO ₃	Aldrich	99.995	48.43	34.63	22.07
Fe ₂ O ₃	Aldrich	≥99.995	39.28	37.46	35.80

3.1.2. Proceso de síntesis de las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Muestras policristalinas de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ fueron preparadas por reacción en estado sólido a partir de precursores de alta pureza La₂O₃, TCO₃, Fe₂O₃ donde T=Ba, Ca y Sr (ver Tabla 3-1).

En primer lugar, las relaciones estequiométricas de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x=0, 0.5, 1$ fueron mezcladas con acetona en un mortero de ágata y fueron secadas a 120 °C durante una hora. El polvo resultante para cada composición fue empastillado con una presión de 378 MPa y luego las pastillas fueron calcinadas a 950 °C. Posteriormente, las pastillas fueron pulverizadas y reempastilladas a la misma presión. La síntesis de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ se llevó

a cabo a $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h a tubo abierto. Posteriormente, $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ fue tratada térmicamente en diferentes atmósferas (O_2 y Ar) para controlar el contenido de oxígeno. Finalmente, las muestras fueron tratadas en flujo de oxígeno a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h y fueron enfriadas controladamente hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad $V_{\text{Enf}}=3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, luego se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente. Cabe señalar que la muestra $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ tratada $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ fue una porción de la muestra sintetizada y tratada a $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de oxígeno. Un segundo conjunto de muestras fue realizado con las mismas relaciones estequiométricas. Los precursores fueron mezclados con acetona en un mortero de ágata y secados a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 0.5 h. Inmediatamente, la mezcla resultante fue empastillada con 155 MPa y los discos fueron calcinados a $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 h, una pre-reacción a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h y sinterizados a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 18 h, seguidos por un tratamiento térmico a $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 h, el proceso completo se llevó a cabo en aire. Luego, las muestras fueron molidas y reempastilladas en las mismas condiciones, y tratadas a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de oxígeno por 72 h (visualmente este proceso puede verse en la Figura 3-1).

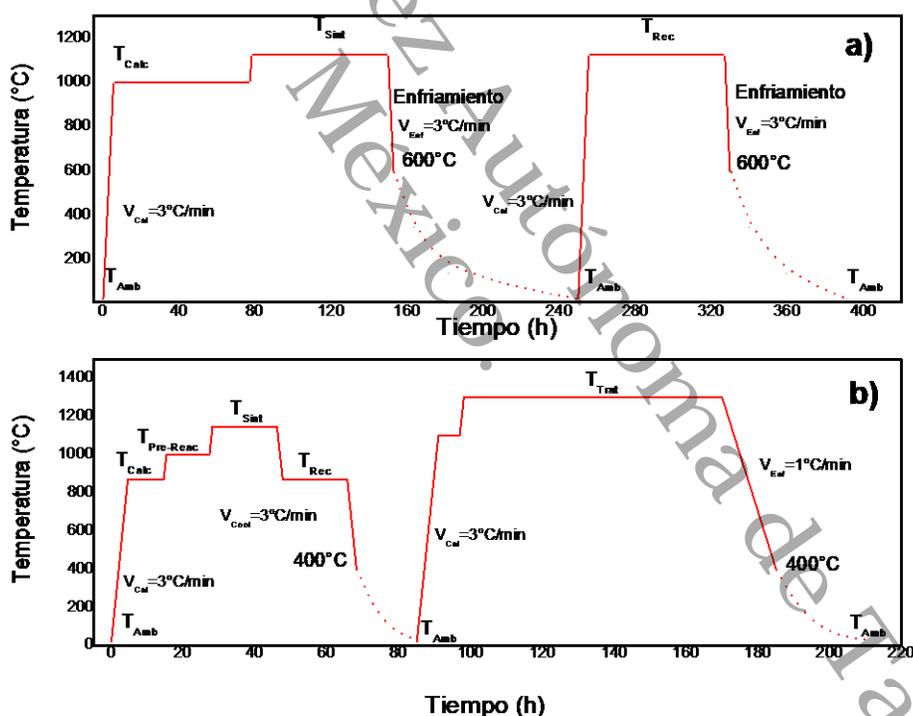


Figura 3-1 Esquema del proceso de síntesis y tratamientos térmicos para los dos conjuntos de muestras de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: (a) primer conjunto y (b) segundo conjunto. (T_i : Temperatura inicial, T_{Calc} : Temperatura de Calcinado, $T_{\text{Pre-reac}}$: Temperatura de pre-reacción, T_{Sint} : Temperatura de síntesis, T_{Trat} : Temperatura de tratamiento térmico y T_{Enf} : Temperatura a la que inicia el enfriamiento sin rampa).

Posteriormente, se sintetizaron las muestras $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ para $x=0, 0.5, 1$. Se empleó una ruta similar a la del segundo conjunto de muestras de La/Ba, en la cual se llevó a cabo el calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h , la pre-reacción a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y la síntesis a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h . Una vez terminado el tiempo de síntesis, las muestras se mantuvieron a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h a tubo abierto. Enseguida, las muestras obtenidas se tamizaron y reempastillaron para someterlas a un tratamiento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno por 72 h . Por último, fueron enfriadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad controlada de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por último, siguiendo la misma metodología se procedió a la síntesis de los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ para $x=0, 0.5, 1$. Las pastillas fueron colocadas en el horno en las mismas condiciones que el sistema $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. En particular, el tratamiento en atmósfera de oxígeno fue realizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h y enfriado controladamente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 3-2 Condiciones experimentales de síntesis para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Compuesto	Atm	Flujo	T _{Calc}	T _{Pre-reac}	T _{Sint}	T _{Rec}	T _{Enf}	T _{Trat}
Nominal		mL/min	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	Ar	15	1000	-	1125	1125	600	-
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	30	1000	-	1125	1125	600	-
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}^3$	O_2	40	1000	-	1125	1300	600	-
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1000	-	1125	1300	600	-
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1000	-	1125	1300	600	-
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	870	1000	1150	870	400	1300
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	870	1000	1150	870	400	1300
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	870	1000	1150	870	400	1300
$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	900	1100	1200	900	400	1300
$\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	900	1100	1200	900	400	1300
$\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	45	900	1100	1200	900	400	1300
$\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	900	1100	1200	900	400	1200
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	900	1100	1200	900	400	1200
$\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	900	1100	1200	900	400	1200

Una vez terminado el proceso de síntesis, se requiere conocer la cristalinidad y pureza de las muestras, para ello se procedió a la caracterización estructural mediante difracción de rayos X y su análisis con el paquete FullProf Suite [73]. El procedimiento se describe en la siguiente sección.

³ Esta muestra fue sintetizada a partir de la muestra $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sinterizada a $1125\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Difracción de rayos X

Con el propósito de evaluar el comportamiento de la estructura reticular de los sistemas bajo estudio, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX, ver Apéndice 1). De igual modo se realizó un refinamiento por el método de Rietveld con la finalidad de determinar los parámetros de red como función de la composición. Las técnicas estructurales y la forma en que se emplearon en este proyecto se describen a continuación.

3.2.1. Indexación y Refinamiento por Rietveld

El resultado de DRX es un patrón característico del material irradiado que contiene la información cristalográfica del sistema. Una de las técnicas para su análisis es el refinamiento por el método de Rietveld, este consiste en una minimización por mínimos cuadrados. Para iniciar con el refinamiento es necesario determinar un posible arreglo espacial, para ello se utiliza el software TREOR. Posteriormente, utilizando el archivo de salida de TREOR se construye el archivo para realizar el refinamiento de Rietveld. Como auxiliar para este procedimiento se utiliza el script FullProf contenido en el software WinPlot, ambos contenidos en Fullprof Suite 2011 [73]. En general, el proceso consiste en identificar las principales reflexiones de Bragg con el software WinPlot. Luego se crea el archivo *.inp, el cual debe contener las principales reflexiones de Bragg y un valor límite de los parámetros de red. Posteriormente se ejecuta el paquete TREOR, el cual calcula y compara diferentes estructuras y sugiere que estructura es la más adecuada (probable) para la información contenida en el archivo. Este software también genera el archivo de entrada para el FullProf, *.pcr. En dicho archivo, se introduce la información cristalográfica del sistema: grupo espacial, posiciones de Wyckoff, ocupación, incluyendo la dirección del archivo de los datos experimentales y su background (línea base o ruido). Seguidamente se ejecuta el FullProf y se inicia el ajuste del difractograma experimental con el teórico.

Durante el proceso de ajuste, una de las principales consideraciones a hacer es la función de la forma del pico. En este caso, existen diversas funciones, entre ellas del tipo Gausiana, Lorentzianas y combinaciones de estas. En particular, se utilizó la función pseudo-Voigt (Ecuación 39) la cual tiene una dependencia lineal a través del factor η entre una función Gausiana y una Lorentziana.

$$\Omega_5 = pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x), \quad \eta = \eta_0 + X2\theta$$

Ecuación 39

Entre otros factores autoajustables se encuentran: parámetros de red, orientación preferencial, factor térmico global, asimetrías, ocupación atómica, entre otros.

3.3. Técnica de 4 puntas: resistividad eléctrica

Las curvas de resistividad en función de la temperatura fueron obtenidas mediante el método de Kelvin que se ilustra en la Figura 3-2.

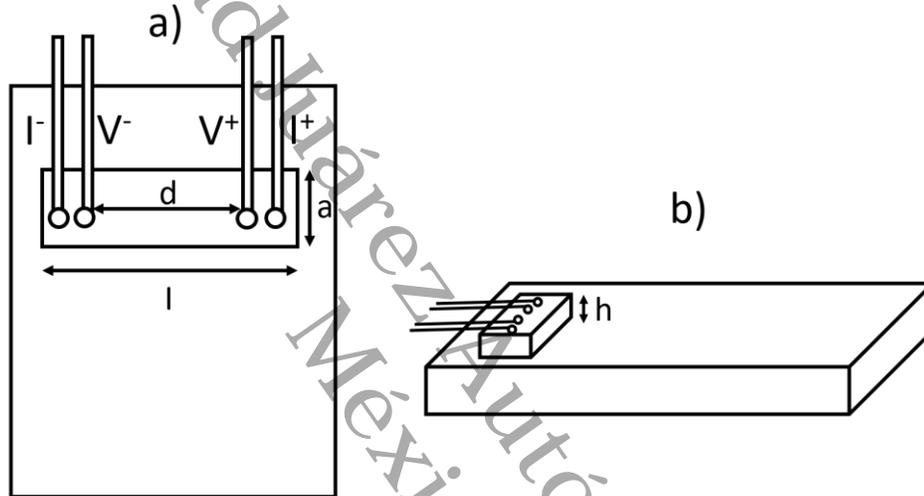


Figura 3-2 a) Diagrama del arreglo espacial de los 4 alambres sobre la superficie de la muestra donde $d=L$ la separación entre los alambres de voltaje y a el ancho de la pieza (vista superior), en b) se muestra que h corresponde a la altura o espesor de la muestra (vista lateral).

Este método hace uso de dos circuitos vinculados. El primero, consiste en un circuito donde se hace circular la corriente (circuito exterior), mientras que por el otro se mide el voltaje. El voltaje medido por el voltímetro es en este caso:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+ R - \varepsilon_B$$

Ecuación 40

Donde ε_A y ε_B representan los potenciales de contacto en cada unión. El superíndice (+) indica el valor de entrada y el signo (-) el valor de salida. La resistencia limitadora R_{ext} se elige de tal modo, que la corriente en el circuito no dañe la fuente de voltaje o los otros elementos del mismo.

Si se invierte la polaridad de la fuente de tensión, la tensión medida por el voltímetro es:

$$-V^- = \varepsilon_A - I^- R - \varepsilon_B$$

Ecuación 41

Los valores de tensión y corriente indicados en la Ecuación 40 y Ecuación 41 son los valores absolutos que indican los instrumentos de medida. Restando estas ecuaciones entre sí, se tiene:

$$V^+ + (-V^-) = \varepsilon_A + I^+ R - \varepsilon_B - (\varepsilon_A - I^- R - \varepsilon_B) = (I^+ + I^-)R$$

Ecuación 42

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medidos, se anula el efecto de los potenciales de contacto. Específicamente se tiene:

$$R = \frac{(V^+ + V^-)}{(I^+ + I^-)} = \left| \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| + |I^-|} \right|$$

Ecuación 43

Una vez obtenida la resistencia R de la muestra, se procede a calcular la resistividad mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{R * a * h}{L}$$

Ecuación 44

Donde a y h son el ancho y la altura de la muestra, respectivamente, y L la separación entre los alambres de voltaje.

Las restricciones de medida son que la intensidad debe ser lo suficiente baja como para evitar calentamientos en la muestra, el voltímetro debe tener una alta impedancia y las puntas del potencial estar situadas suficientemente lejos de los contactos de intensidad.

Para la técnica anterior, se requieren muestras con superficie plana y de forma rectangular para evitar interferencias en los valores medidos. Las características de las piezas policristalinas que fueron caracterizadas con esta técnica se muestran en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3 Detalles experimentales para las curvas de resistividad de los compuestos $(La_{1-x}T_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$. Donde a, h y L son ancho, altura y la separación entre los alambres de voltaje, respectivamente (los subíndices: L para baja temperatura y h para alta temperatura)

x	Compuesto nominal	T _{sint}	Atm	a _L	h _L	L _L	a _h	h _h	L _h
		(°C)							
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1125	Ar	0.150	0.050	0.075	-	-	-
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1125	O ₂	0.185	0.200	0.100	-	-	-
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	-	-	-	-	-	-
0.5	La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.125	0.054	0.205	-	-	-
1	La ₂ BaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.190	0.055	0.340	-	-	-
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.155	0.090	0.540	0.8925	0.1256	0.330
0.5	La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.1125	0.1148	0.495	0.8795	0.1925	0.335
1	La ₂ BaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.1373	0.1163	0.480	0.755	0.236	0.195
0	LaSr ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0945	0.068	0.370	0.445	0.076	0.295
0.5	La _{1.5} Sr _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.074	0.101	0.220	0.795	0.086	0.260
1	La ₂ SrFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0845	0.132	0.735	0.875	0.076	0.280
0	LaCa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.180	0.089	0.595	0.208	0.1755	0.295
0.5	La _{1.5} Ca _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.1605	0.136	0.440	0.165	0.160	0.335
1	La ₂ CaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.170	0.105	0.525	0.245	0.107	0.345

3.4. Magnetometría DC: M (T, H)

Las curvas experimentales de magnetización se obtuvieron en el equipo PPMS (*Physical Property Measurement System*) mediante magnetometría DC. Esta consiste en determinar el valor de equilibrio de la magnetización en una muestra. La muestra es magnetizada por un campo magnético y se mide el momento magnético, obteniéndose una curva de magnetización DC, $M(H)$. La técnica más común es por inducción, utilizada en este proyecto de tesis. La inducción magnética es la generación de una fuerza electromotriz (*fem*) a través de un conductor cuando se expone a un campo magnético variable. Dicha *fem* se describe matemáticamente por la ley de inducción de Faraday:

$$fem = -\frac{d\Phi}{dt}$$

Ecuación 45

Donde $d\Phi/dt$ es la razón de cambio del flujo magnético con respecto al tiempo [74].

Las mediciones inductivas se realizan moviendo la capsula que contiene al polvo de la muestra teniendo un registro de la *fem* en relación con un conjunto de captadores (detectores).

Las diferentes muestras fueran tamizadas en un mortero de ágata y colocadas en cinta teflón para formar una cápsula no magnética. La masa y las condiciones que se emplearon se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4 Detalles experimentales para las curvas M(T) y M(H) para las perovskitas $La_{1-x}T_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$.

x	Compuesto nominal	Tsint (°C)	Atm.	m (g)	M(T)		M(H)	
					H(kOe)	T(K)	H(kOe)	T(K)
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1125	Ar	0.0228	10	2-300	0-90	2
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1125	O ₂	0.0171	10	2-300	0-90	2
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0092	10	2-300	0-90	2
0.5	La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.2043	10	2-300	0-90	2
1	La ₂ BaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.2111	10	2-300	0-90	2
0	LaBa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0656	10	2-300	0-90	2
0.5	La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0589	10	2-300	0-90	2
1	La ₂ BaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0283	10	2-300	0-90	2, 70, 200
0	LaSr ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0298	10	2-300	0-90	2
0.5	La _{1.5} Sr _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0370	10	2-300	0-90	2
1	La ₂ SrFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0361	10	2-300	0-90	2
0	LaCa ₂ Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0488	10	2-300	0-90	2
0.5	La _{1.5} Ca _{1.5} Fe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0504	10	2-300	0-90	2
1	La ₂ CaFe ₃ O _{8+δ}	1300	O ₂	0.0413	10	2-300	0-90	2

3.5. Espectroscopia ⁵⁷Fe Mössbauer

Los aspectos experimentales de la espectroscopia Mössbauer son bien conocidos y están bien documentados, a continuación, se muestra un diagrama esquemático de un típico espectrómetro Mössbauer (Figura 3-3).

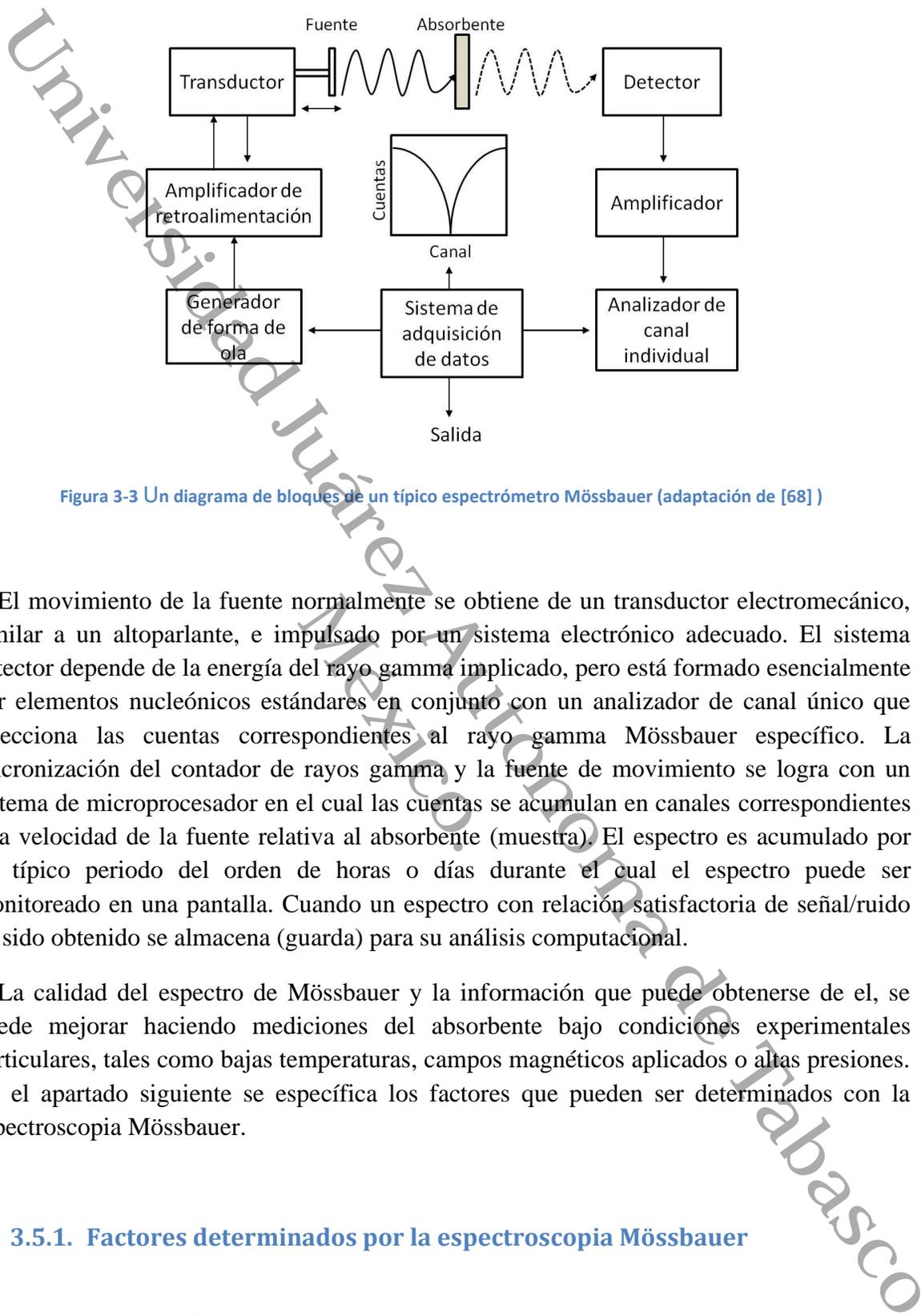


Figura 3-3 Un diagrama de bloques de un típico espectrómetro Mössbauer (adaptación de [68])

El movimiento de la fuente normalmente se obtiene de un transductor electromecánico, similar a un altoparlante, e impulsado por un sistema electrónico adecuado. El sistema detector depende de la energía del rayo gamma implicado, pero está formado esencialmente por elementos nucleónicos estándares en conjunto con un analizador de canal único que selecciona las cuentas correspondientes al rayo gamma Mössbauer específico. La sincronización del contador de rayos gamma y la fuente de movimiento se logra con un sistema de microprocesador en el cual las cuentas se acumulan en canales correspondientes a la velocidad de la fuente relativa al absorbente (muestra). El espectro es acumulado por un típico periodo del orden de horas o días durante el cual el espectro puede ser monitoreado en una pantalla. Cuando un espectro con relación satisfactoria de señal/ruido ha sido obtenido se almacena (guarda) para su análisis computacional.

La calidad del espectro de Mössbauer y la información que puede obtenerse de el, se puede mejorar haciendo mediciones del absorbente bajo condiciones experimentales particulares, tales como bajas temperaturas, campos magnéticos aplicados o altas presiones. En el apartado siguiente se especifica los factores que pueden ser determinados con la espectroscopia Mössbauer.

3.5.1. Factores determinados por la espectroscopia Mössbauer

Un espectro Mössbauer se caracteriza por un número, forma, posición e intensidad relativa. Estos factores resultan de la naturaleza de varias interacciones hiperfinas y su

dependencia con el tiempo, así como también de cualquier movimiento del núcleo Mössbauer.

La intensidad total de la absorción del espectro es una función de la concentración del núcleo Mössbauer en el absorbente y de la sección transversal que involucra el proceso nuclear. A continuación, se mencionan las diferentes interacciones hiperfinas y otros efectos los cuales determinan la naturaleza del espectro Mössbauer.

3.5.1.1. Cambio de isómero (Isomer shift)

El cambio de isómero de las líneas de absorción en el espectro Mössbauer, también conocido como cambio químico, el cambio de isómero químico o el cambio de centro, es un resultado de la interacción electrónica monopolar (Coulomb) entre la distribución de carga nuclear sobre el volumen nuclear finito y la densidad de carga electrónica sobre este volumen. Este cambio surge por la diferencia en el volumen nuclear de los estados base y excitado, y la diferencia entre las densidades electrónicas en el núcleo Mössbauer en diferentes materiales. En un sistema donde esta interacción monopolar eléctrica es la única interacción hiperfina que afecta los niveles de energía nuclear, los estados nucleares base y excitado son separados, pero su separación es diferente en la fuente y en el absorbente por una cantidad dada por el cambio de isómero δ . Es decir, la energía de transición nuclear entre los estados base y excitado en un núcleo aislado es modificada por los ambientes electrónicos de la fuente y del absorbente como se observa en la Figura 3-4 (a).

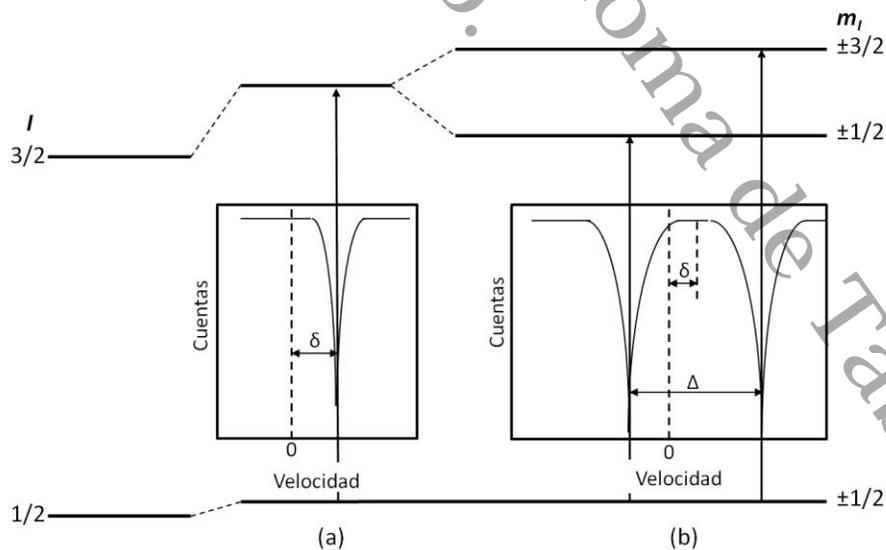


Figura 3-4 Diagrama de los efectos en los niveles nucleares del ^{57}Fe : (a) cambio de isómero y (b) división cuadrupolar. De igual manera se muestran las transiciones de absorción y los espectros resultantes [68].

Experimentalmente es necesario aplicar una velocidad Doppler a la fuente con la finalidad de alcanzar la resonancia y detectar el cambio en la posición de las líneas de absorción con respecto a la velocidad cero; el espectro resultante consiste en una sola línea de absorción en una posición determinada por el *isomer shift* (cambio de isómero). Cuando existen interacciones hiperfinas adicionales, el cambio de isómero establece la posición del centro de gravedad de todo el espectro Mössbauer. Cabe mencionar que el cambio de isómero no es una cantidad absoluta, esta representa la diferencia entre las interacciones monopoles eléctricas en la fuente y el absorbente. Por lo tanto, con el fin de hacer comparaciones de los cambios de isómero obtenidos de diferentes absorbentes, los datos de cambio de isómeros generalmente son expresados relativo a un absorbente estándar (muestra padrón, en nuestro caso hierro metálico) el cual también es usado para determinar el cero del eje de velocidad del espectro. También es posible modificar la energía del rayo gamma con vibraciones térmicas, se ha observado que estas vibraciones son resultado de un efecto Doppler relativista de segundo orden. Como estas vibraciones son dependientes de la temperatura, la temperatura tanto de la fuente como del absorbente debe considerarse al citar y comparar los valores de los cambios de isómeros.

Este parámetro nuclear permite determinar los estados de oxidación del núcleo bajo estudio. De igual manera, puede observarse efectos de covalencia y blindaje de un conjunto de electrones por otro, esto reflejado en cambios en el *isomer shift* δ . Este parámetro también puede usarse para estimar cuantitativamente el poder de extracción de electrones de los grupos electronegativos sustituyentes y las propiedades de unión de los ligandos.

3.5.1.2. División cuadrupolar (*Quadrupole splitting*)

En el caso del *isomer shift* se considera una distribución de carga nuclear esférica. Sin embargo, núcleos en estados con un momento angular nuclear con número cuántico $I > 1/2$ no tienen distribución esférica la cual se caracteriza por un momento cuadrupolar nuclear. Cuando este momento experimenta un campo eléctrico asimétrico, producido por una distribución de carga electrónica asimétrica o arreglo de ligandos y se caracteriza por una cantidad tensorial llamada gradiente de campo eléctrico (EFG: *Electric Field Gradient*), y la interacción cuadrupolar eléctrica ocurre cuando se da una división de los niveles de energía nucleares correspondiendo a diferentes alineamientos del momento cuadrupolar con respecto a los ejes principales del gradiente de campo eléctrico.

En el caso del isótopo ^{57}Fe , el estado excitado tiene $I=3/2$, y en presencia de un gradiente de campo eléctrico diferente de cero éste se separa en dos subestados caracterizados por $m_I = \pm 1/2$ y $m_I = \pm 3/2$. Esta situación se presenta en el espectro como dos líneas separadas por la división cuadrupolar Δ [ver Figura 3-4 (b)].

La división cuadrupolar obtenida de mediciones Mössbauer envuelve dos cantidades nucleares: el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico. El valor del momento cuadrupolar nuclear es fijado para un núcleo dado y el gradiente de campo eléctrico puede derivarse del espectro Mössbauer. Este gradiente contiene información de las valencias electrónicas del núcleo Mössbauer y está asociado con la asimetría de la estructura electrónica (la asimetría es resultado de capas electrónicas parcialmente llenas por electrones de valencia). Otras contribuciones al gradiente de campo eléctrico son la estructura cristalina y los arreglos asimétricos en redes no cúbicas. Los orbitales moleculares también pueden contribuir al EFG. Los efectos de estas contribuciones en el núcleo Mössbauer son modificados por la polarización de los electrones del núcleo (*core*) del átomo Mössbauer el cual puede reducir o mejorar el gradiente de campo eléctrico.

3.5.1.3. División magnética (*Magnetic splitting*)

Cuando un núcleo es colocado en un campo magnético existe una interacción dipolar magnética entre algunos momentos magnéticos nucleares y el campo magnético. Esta interacción aumenta por completo la degeneración de un estado nuclear con un número cuántico de momento angular $I > 0$ y es dividido en $2I+1$ subestados. En el caso de ^{57}Fe el estado base con $I=1/2$ se separa en dos subestados y el estado excitado $I=3/2$ se divide en cuatro subestados. La regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$, apropiada al rayo gamma Mössbauer, conduce a seis posibles transiciones que se ven reflejadas en el espectro mediante seis líneas de absorción (Ver Figura 3-5).

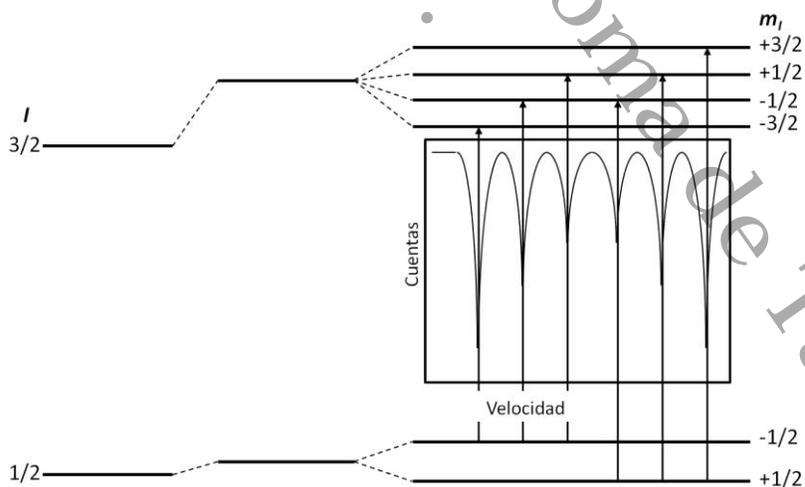


Figura 3-5 El efecto de la división magnética en los niveles nucleares del ^{57}Fe , mostrando las transiciones de absorción Mössbauer y el espectro resultante en ausencia de la división cuadrupolar. La división general de las líneas en el espectro es proporcional al campo magnético total en el núcleo (Adaptación de [68]).

Entonces la separación de las líneas espectrales es directamente proporcional al campo magnético experimentado por el núcleo, la espectroscopia Mössbauer proporciona un medio muy efectivo por el cual se puede medir este campo. Las probabilidades de transición entre los subestados nucleares afecta las intensidades de las líneas en el espectro Mössbauer el cual además puede dar información sobre la orientación relativa del campo magnético en el núcleo y la dirección de propagación del haz de rayos gamma.

El campo magnético total experimentado por el núcleo es un vector suma del campo magnético hiperfino y algún campo magnético aplicado externo. El campo magnético hiperfino en el núcleo surge de un espín desapareado de los propios electrones de los átomos y además depende del estado de oxidación y espín del átomo. Una característica importante del campo magnético hiperfino es que sólo los electrones desapareados pueden contribuir a él, ya sea directa o indirectamente. Campos magnéticos hiperfinos son observados en espectros de sistemas ordenados magnéticamente, o de sistemas paramagnéticos donde los tiempos de relajación del espín del electrón son largos. Los procesos de relajación, mediante los cuales los espines electrónicos cambian de dirección con un tiempo característico, son un factor importante para determinar la relación entre un sistema magnético y su espectro Mössbauer.

La aplicación de un campo magnético externo puede ayudar a la interpretación del ordenamiento magnético en la muestra bajo estudio, así como determinar la naturaleza de las interacciones magnéticas, el tamaño del momento magnético y algunos detalles de la estructura electrónica del átomo Mössbauer.

3.5.1.4. Efectos de dependencia de tiempo, relajamiento y dinámica

El proceso Mössbauer y las interacciones hiperfinas tienen tiempos característicos y el espectro observado en cualquier situación depende en sí de las propiedades del entorno nuclear o la posición del núcleo que están cambiando en este tiempo. Estos efectos dependientes del tiempo pueden influenciar las líneas espectrales y los valores de los parámetros hiperfinos.

Las cargas dependientes del tiempo en el medio nuclear, a menudo se conocen como procesos de relajación, pueden estar relacionados con cambios estructurales en los sistemas como función del tiempo, así como con los cambios que involucran la configuración electrónica. Tales procesos pueden afectar todas las interacciones hiperfinas. Cambios estructurales pueden ser en una escala macroscópica, como en el caso de difusión y fusión, o una escala localizada, como la rotación dentro de una molécula. Una dependencia del tiempo de la estructura electrónica ocurre en un sistema con fluctuaciones de valencia y también puede resultar de los efectos posteriores de las transformaciones nucleares. Cuando

la dependencia temporal involucra la orientación del espín electrónico se afecta la interacción magnética hiperfina, el proceso es bien conocido como relajación magnética y puede ser considerado en términos de una dependencia temporal de la magnitud y dirección del campo magnético hiperfino experimentado por el núcleo.

La influencia de los procesos de relajación y otros efectos dependientes del tiempo que tienen los espectros Mössbauer es una función de las escalas de tiempo relativas asociadas con los mismos efectos y las escalas de tiempo de las transiciones nucleares e interacciones hiperfinas.

Entonces el efecto Mössbauer está íntimamente relacionado con cualquier movimiento del núcleo emisor o absorbente en una escala microscópica o macroscópica, la espectroscopia Mössbauer proporciona un medio potencial por el cual se puede obtener información sobre la dinámica nuclear y, por lo tanto, sobre la dinámica de un sistema en el que el núcleo Mössbauer actúa como sonda. Cualquier movimiento del núcleo Mössbauer puede afectar de dos maneras el espectro. Primera, si el movimiento está relacionado con las propiedades vibracionales del sistema este puede influenciar la fracción libre de retroceso y por tanto, la intensidad de absorción del espectro. La segunda manera, se manifiesta en los anchos de línea espectroscópicos de Mössbauer, ya que este movimiento puede considerarse como un movimiento Doppler adicional que puede manchar (enmascarar) parcialmente la absorción resonante.

3.5.2. Detalles experimentales de la espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer

De acuerdo con la metodología mencionada anteriormente utilizando una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ se obtiene el espectro Mössbauer de la muestra patrón, Fe metálico, con la finalidad de establecer el cero en el eje de velocidades. Posteriormente, empleando la cantidad de Fe presente en la muestra patrón se calcula la masa necesaria para tener con respecto al patrón la relación 1:1 de Fe. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3-5. Una vez determinadas y pesadas las masas, se procede al montaje del porta muestra que comprende: un aro de cobre-berilio y como cubiertas 2 hojas de aluminio comercial. Primero, es fijada una cubierta en el aro y se coloca una pequeña cantidad de grasa de vacío (apiezon como medio dispersor); segundo se vierte el polvo de la muestra mezclándose con la grasa a una temperatura media de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, el porta muestra se fija frente a la fuente Mössbauer y se procede a la lectura y almacenamiento de datos en la PC.

Tabla 3-5 Detalles de las masas calculadas y utilizadas de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_2\text{-xFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ para la obtención del espectro Mössbauer.

x	Compuesto Nominal	m _{cal}	m _{real}
		(g)	(g)
0	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1668	0.1670
0.5	$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1679	0.1708
1	$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1690	0.1752
0	$\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1434	0.1471
0.5	$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1504	0.1536
1	$\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1574	0.1597
0	$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1211	0.1660
0.5	$\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1336	0.1682
1	$\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	0.1462	0.1832

Los espectros fueron medidos a temperatura ambiente aproximadamente a 298 K. El tiempo requerido para la obtención de cada uno varía para cada composición, siendo para algunas muestras un periodo de 24 a 48 h, extendiéndose la exposición a la fuente radioactiva en algunos casos por un periodo de un mes.

3.6. Modelo two-tau: calor específico

El equipo PPMS que se utilizó para obtener la curva de calor específico de la muestra representativa emplea el modelo two-tau [75]. Dicho modelo simula el efecto del flujo de calor entre la plataforma y la muestra, al igual que entre la plataforma y el dispositivo porta muestra-conector (*puck*). El modelo se expresa mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_{\text{plataforma}} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_a(T_p(t) - T_b) + K_g(T_m(t) - T_p(t))$$

Ecuación 46

$$C_{\text{muestra}} \frac{dT_m}{dt} = -K_g(T_m(t) - T_p(t))$$

Ecuación 47

Donde $C_{\text{plataforma}}$ es la capacidad calorífica del soporte de la muestra, C_{muestra} es la capacidad calorífica de la muestra, $P(t)$ es la potencia eléctrica aplicada para generar calor, K_a es la conductancia térmica de los alambres y K_g es la conductancia térmica debida a la grasa. Las temperaturas $T_p(t)$ y $T_m(t)$ son de la plataforma y la muestra respectivamente. Las mediciones de calor específico se realizan en un ambiente de alto vacío.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

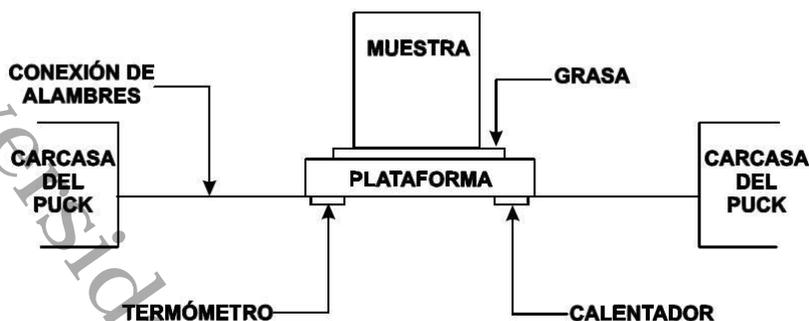


Figura 3-6 Conexiones térmicas en el PPMS para medir calor específico.

Para realizar esta medición se selecciona una pieza con superficie plana, lo que permite tener un buen contacto térmico entre la plataforma y la muestra. Posteriormente, se sitúa la muestra de masa m sobre los alambres de la plataforma del puck empleando una bomba de vacío y grasa. Finalmente, se introduce el puck en el equipo PPMS y se programa el software para realizar la medición en el rango $77 < T < 190$ K, con una corriente generadora de calor de 5 nA.

3.7. Aplicación de alta presión externa

Una de las principales variables termodinámicas empleadas para la interpretación o inducción de algunos fenómenos es la presión externa. Puesto que esta variable puede afectar de manera significativa la estructura cristalina induciendo transiciones estructurales. De igual manera puede influenciar la estructura electrónica modificando el mecanismo de transporte y las propiedades derivadas de él. También, se ha observado que es posible inducir modificaciones en las propiedades magnéticas sin observarse transiciones de otra índole. Por lo que, en este trabajo de investigación se realizaron algunas medidas empleando esta variable. A continuación, se describen las herramientas y condiciones empleadas.

3.7.1. Difracción de rayos X

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X como función de la presión en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) donde se

utilizó una celda de yunque de diamantes (Figura 3-7) usando radiación con longitud de onda $\lambda=0.6199 \text{ \AA}$ en un rango de 5 a 30° . Como medio transmisor de presión hidrostática se empleó una solución de etanol/metanol con relación 1:1 y como identificador de la presión el corrimiento de los picos de la fluorescencia del rubí.

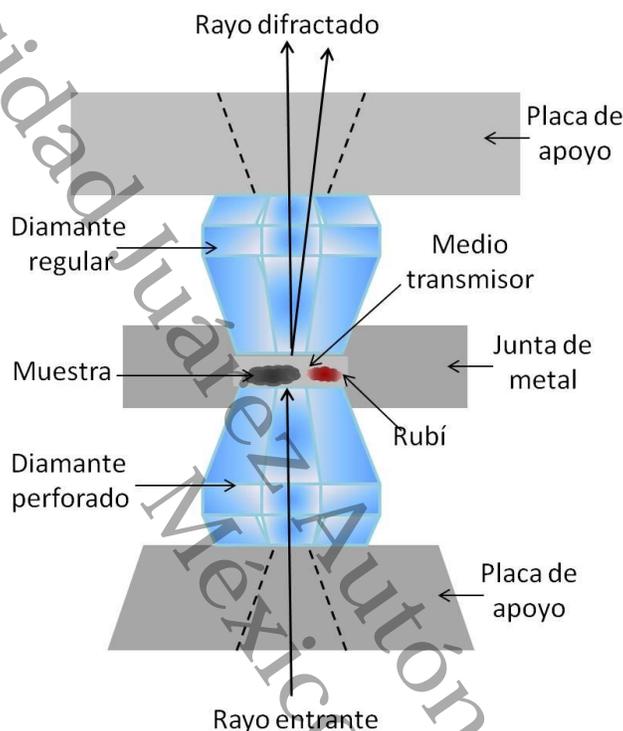


Figura 3-7 Diagrama de una celda de yunque de diamantes (DAC: Diamond Anvil Cell).

Las muestras fueron tamizadas en fresco y posteriormente filtradas para tener un tamaño uniforme de partículas (5 micras aproximadamente). El polvo fino se colocó en la superficie del diamante perforado junto con el rubí con ayuda de un microscopio óptico. Luego, se vertió una gota del medio transmisor y se cerró la celda aplicando una presión inicial para evitar la sublimación de la mezcla etanol/metanol. Cabe mencionar que el montaje de la celda (alineación de los diamantes, fabricación de la junta metálica y colocación de la muestra) correspondió al especialista del centro de investigación. Posteriormente, se procedió a medir en la *Beamline XDS* a través de un sistema semi automatizado, donde mediante comandos se aumenta la presión dentro de la celda (activando un mecanismo mecánico) y se mide la fluorescencia del rubí para determinar la presión. Una vez determinada la presión, se permite el ingreso de la radiación para la obtención del difractograma. Los difractogramas fueron analizados empleando el software *FullProfSuite* [73].

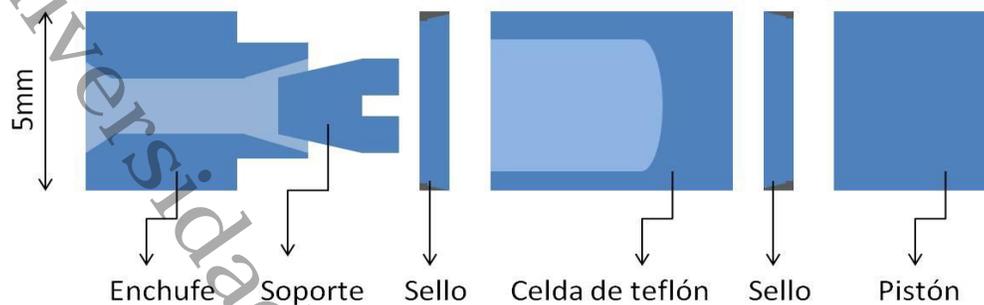


Figura 3-8 Diagrama de las partes que conforman la celda de presión de tipo cilindro-pistón.

3.7.2. Resistividad

Mediciones de resistividad como función de la presión fueron realizadas en una celda tipo cilindro-pistón (ver Figura 3-8), utilizando *Naphta* como medio transmisor hidrostático y Pb como indicador del valor de la presión. El montaje comprende los siguientes pasos:

1. Se cortan 4 pares de alambres y se enrollan entre sí (se recomienda 50 vueltas). Para dar rigidez, se barnizan y se dejan secar 24 h.
2. Se fija el primer sello con resina epoxica (*epoxy*).
3. Los alambres son introducidos en el área de enchufe de la celda y separados en pares en direcciones perpendiculares entre sí.
4. Se corta un tubo de teflón de 3-4 cm de largo para proteger los alambres en la base del área de enchufe (se fija con *epoxy*).
5. Se coloca el soporte dentro del área de enchufe usando como adherente *Stycast*, favoreciendo una superficie plana se deja secar 24 h.
6. Se pega la base (bakelita) en el soporte con *epoxy*.
7. 2 pares de alambres son fijados en cada extremo de la base, donde 4 alambres corresponden a la muestra y 4 al Pb. Se identifican los dos alambres de voltaje y los dos de corriente para cada muestra.

8. Se preparan las 2 muestras por separado fijando 4 alambres de oro con tintura de plata. Posteriormente, las muestras son conectadas a los alambres de la base y aisladas para evitar el contacto entre ellas.

9. El líquido transmisor (*Naphta*) es vertido en una capsula de teflón sin dejar burbujas de aire y se introducen cuidadosamente las muestras en esta capsula.

10. El sistema resultante se introduce en el cilindro de la celda auxiliado con grasa de silicón como lubricante. Se coloca el segundo sello y se empuja con el pistón.

11. Se cierra la celda y se procede a medir en el sistema criogénico.

Para modificar la presión se utiliza una prensa hidráulica.

3.7.3. Magnetización

Utilizando una microcelda de presión hidrostática de aproximadamente 1 GPa (ver Figura 3-9) se realizaron medidas de magnetización como función de la presión. Empleando *Dapnhe* como fluido transmisor de presión y una muestra padrón de Sn como manómetro. El montaje de la muestra fue hecho por el técnico responsable del equipo (*SQUID*) del Instituto Nacional para Ciencias de los Materiales (NIMS, Tsukuba, Japón).

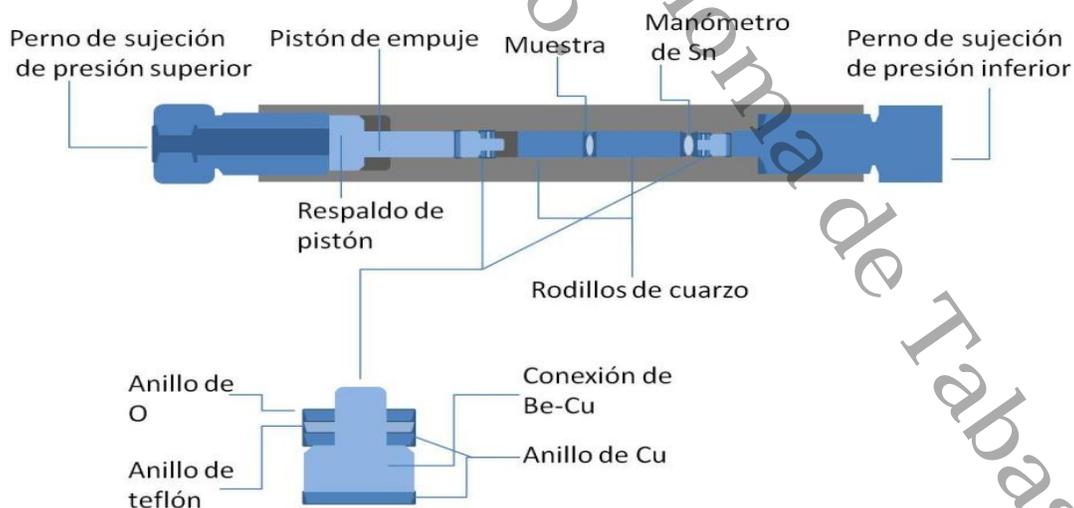


Figura 3-9 de una microcelda de presión hidrostática (Adaptación de [76]).

4. Resultados y Análisis

En esta sección se presenta la interpretación de las caracterizaciones: estructural, electrónica y magnética, realizadas a la serie de perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. De igual manera los resultados son discutidos.

4.1. Síntesis de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Como resultado del proceso termodinámico descrito en el capítulo anterior (ver sección de Síntesis), se obtuvieron muestras sólidas conformadas de policristales de alta pureza. La cantidad en gramos de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Condiciones de síntesis para las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Sistema Nominal	Atmósfera	Flujo (mL/min)	Temperatura (°C)	m (g)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	Ar	15	1125	0.1235(1)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	30	1125	0.0973(1)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.0098(1)
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.2155(1)
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.2155(1)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.50(1)
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.69(1)
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.39(1)
$\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.89(2)
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.87(2)
$\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	50	1300	3.56(1)
$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	3.88(1)
$\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	3.91(1)
$\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	3.91(1)

En todos los casos se observaron muestras con superficies de color gris platinado indicando un posible carácter metálico. En especial las muestras de Sr presentan una superficie gris platinada con puntos brillantes.

4.2. Estructura Cristalina

Los difractogramas de rayos X de las muestras policristalinas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$; T=Ba, Ca, Sr se analizan a continuación.

La Figura 4-1, Figura 4-2 y la Figura 4-3, muestran el análisis de rayos X por el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Estas muestras mantienen una fase principal. La estructura a temperatura ambiente es cúbica con grupo espacial Pm3m. La evolución del parámetro de red como función del contenido de oxígeno para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ se puede observar en la Figura 4-1. Estas perovskitas cúbicas muestran una disminución en la constante de red como función del contenido de Ba (ver Figura 4-2). También, el parámetro a en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ decrece con el incremento de oxígeno no estequiométrico, caso opuesto para $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$. La reducción del parámetro de red en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ está asociado con los radios iónicos de La^{3+} (1.36 Å) y Ba^{2+} (1.61 Å) [77] donde $r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$. La relación $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ induce una desproporción electrónica la cual causa un exceso de oxígeno y la formación de diferentes especies de iones de Fe en el bulto. Fe^{3+} (0.645 Å) y Fe^{4+} (0.585 Å) [77] (ver Figura 1-3). En el caso opuesto, $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$, muestra un incremento en el parámetro de red, de 3.9249 a 3.9367 Å, el cual puede ser causado por vacancias de oxígeno en el octaedro formado por FeO_6 [11] y, además, una fuerte interacción electrostática como consecuencia del desbalance de cargas.

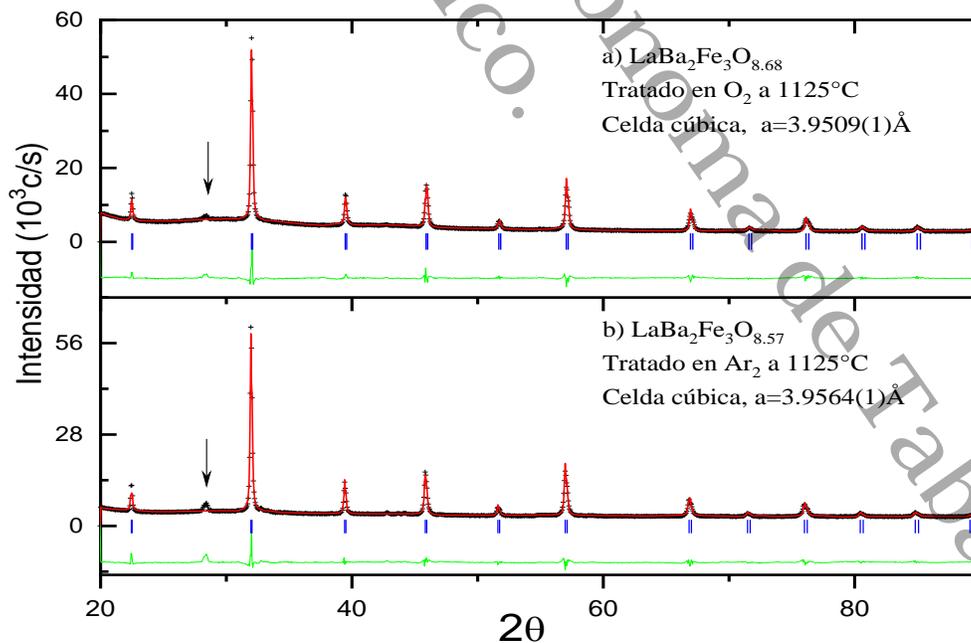


Figura 4-1 Difractogramas para los sistemas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Observándose la influencia del tratamiento térmico y se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4 (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial).

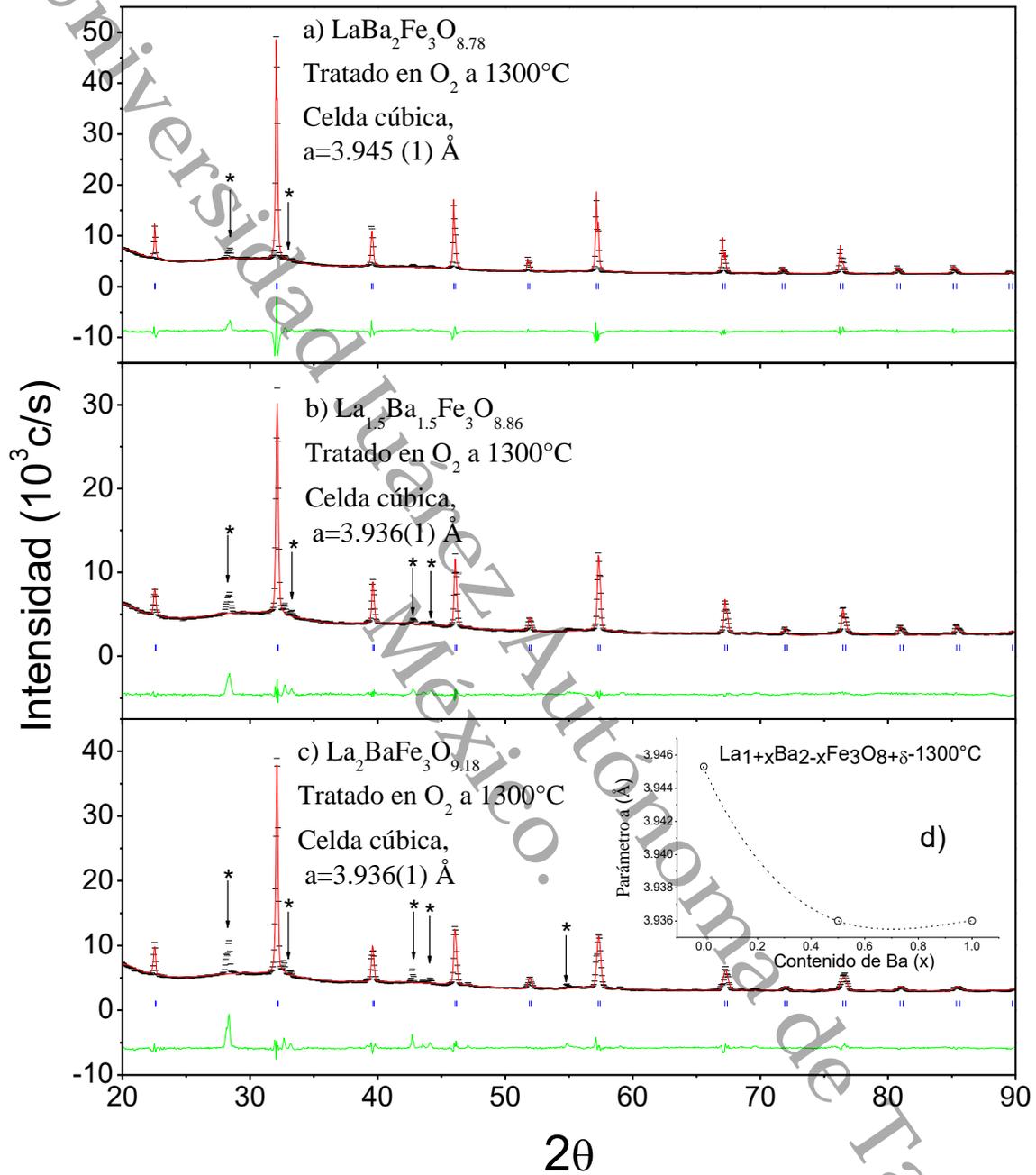


Figura 4-2 Difractogramas para el primer conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Observándose la influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico. Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial).

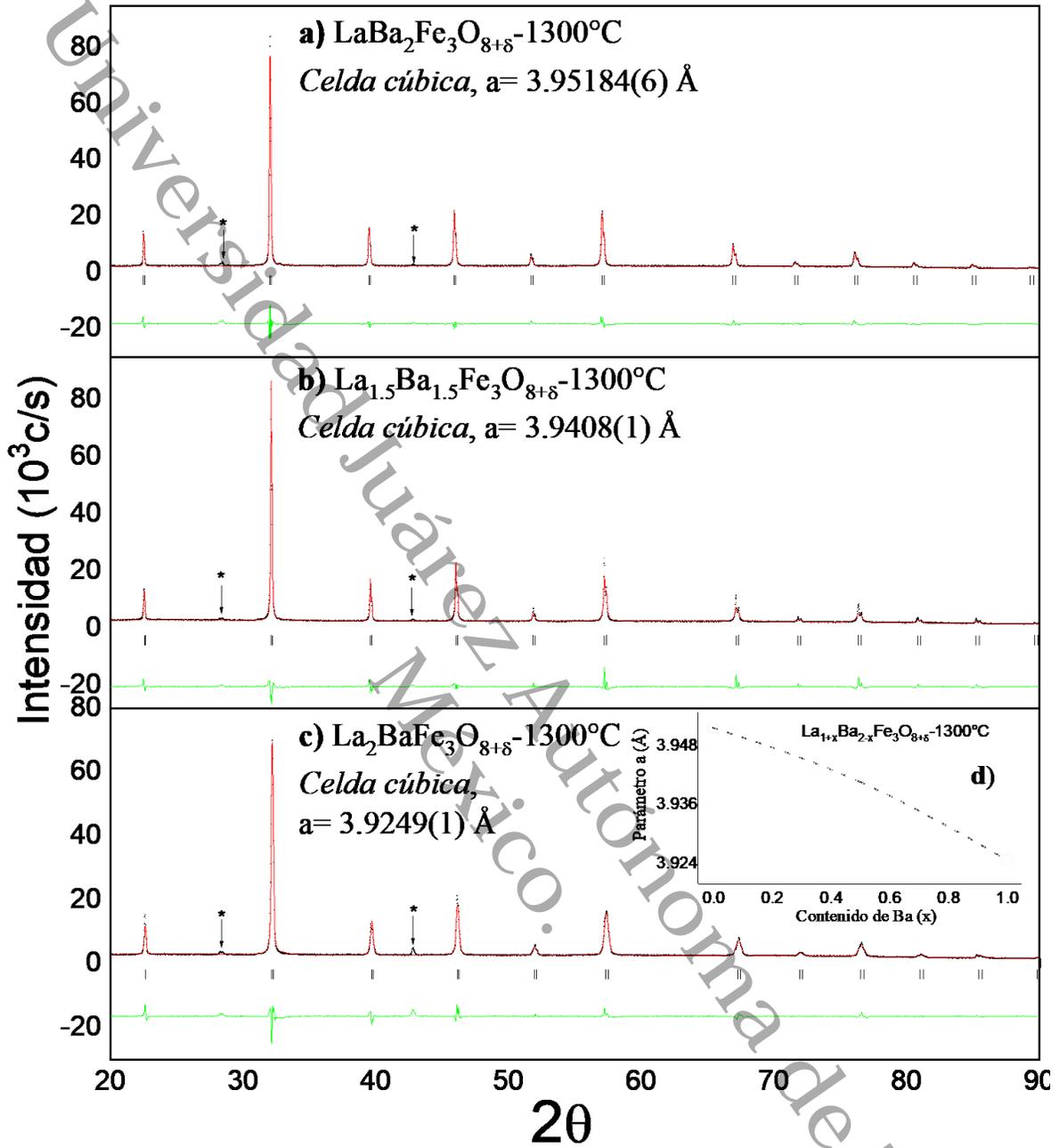


Figura 4-3 Difractogramas para el segundo conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se observa la influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico. Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial)

La evaluación estructural de $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ por refinamiento de Rietveld de los difractogramas, se muestra en la Figura 4-4. Puede observarse, como efecto de la sustitución en el sitio A correspondiente a la posición de $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$, un cambio de orden estructural. Este cambio, se manifiesta al disminuir el contenido de calcio en la estequiometría pasando de una estructura ortorrómbica ($Pm\bar{m}a$, $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$) a una trigonal ($R\bar{3}c$, $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$), determinándose una composición bifásica para $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con fase principal ortorrómbica. La evolución de los parámetros de red de estas estructuras cristalinas es como sigue: i) para la fase trigonal ($R\bar{3}c$) con constantes de red, $a=b$ y c , se determinó que las composiciones en la región, $0 < Ca^{2+} < 0.5$, exhiben una disminución en ambos parámetros conforme aumenta el contenido de Ca^{2+} , este comportamiento está asociado con los radios iónicos de La^{3+} (1.36 Å) y Ca^{2+} (1.34 Å) [77] donde $r_{\text{La}^{3+}} > r_{\text{Ca}^{2+}}$, observándose un ligero incremento para $x \geq 0.5$, debido a la presencia del arreglo ortorrómbico. Siguiendo con, ii) la fase ortorrómbica ($Pm\bar{m}a$), con parámetros a , b y c , muestran que los parámetros b y c tienen valores mínimos y a el valor máximo para $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$, caso contrario en $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, donde se observa el valor mínimo de a y máximos de b y c , este comportamiento asociado principalmente al balance de cargas propiciado por la presencia bifásica en el bulto.

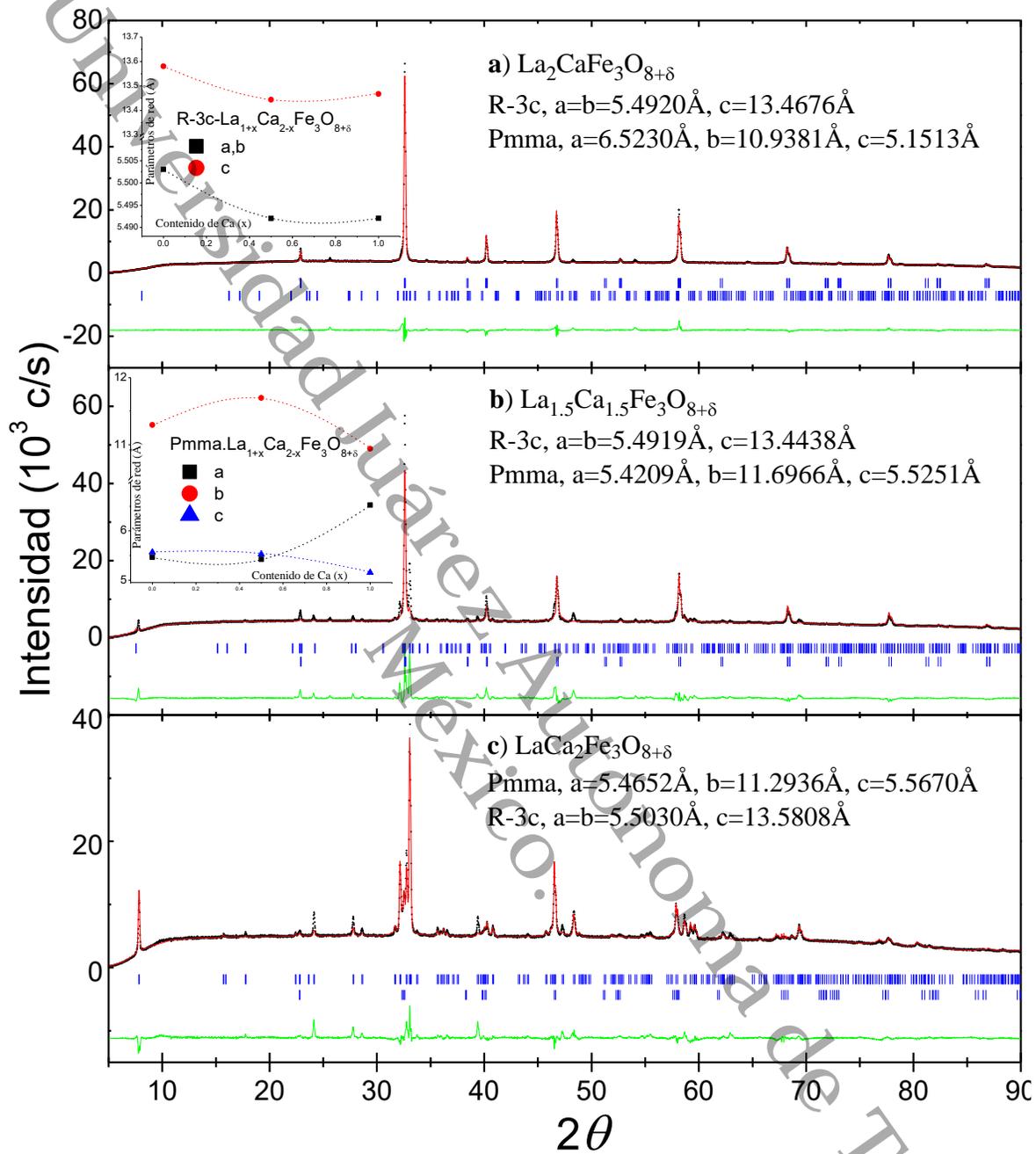


Figura 4-4 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se observa la influencia de la relación La/Ca y se identifica la fase secundaria CaFe_5O_7 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial)

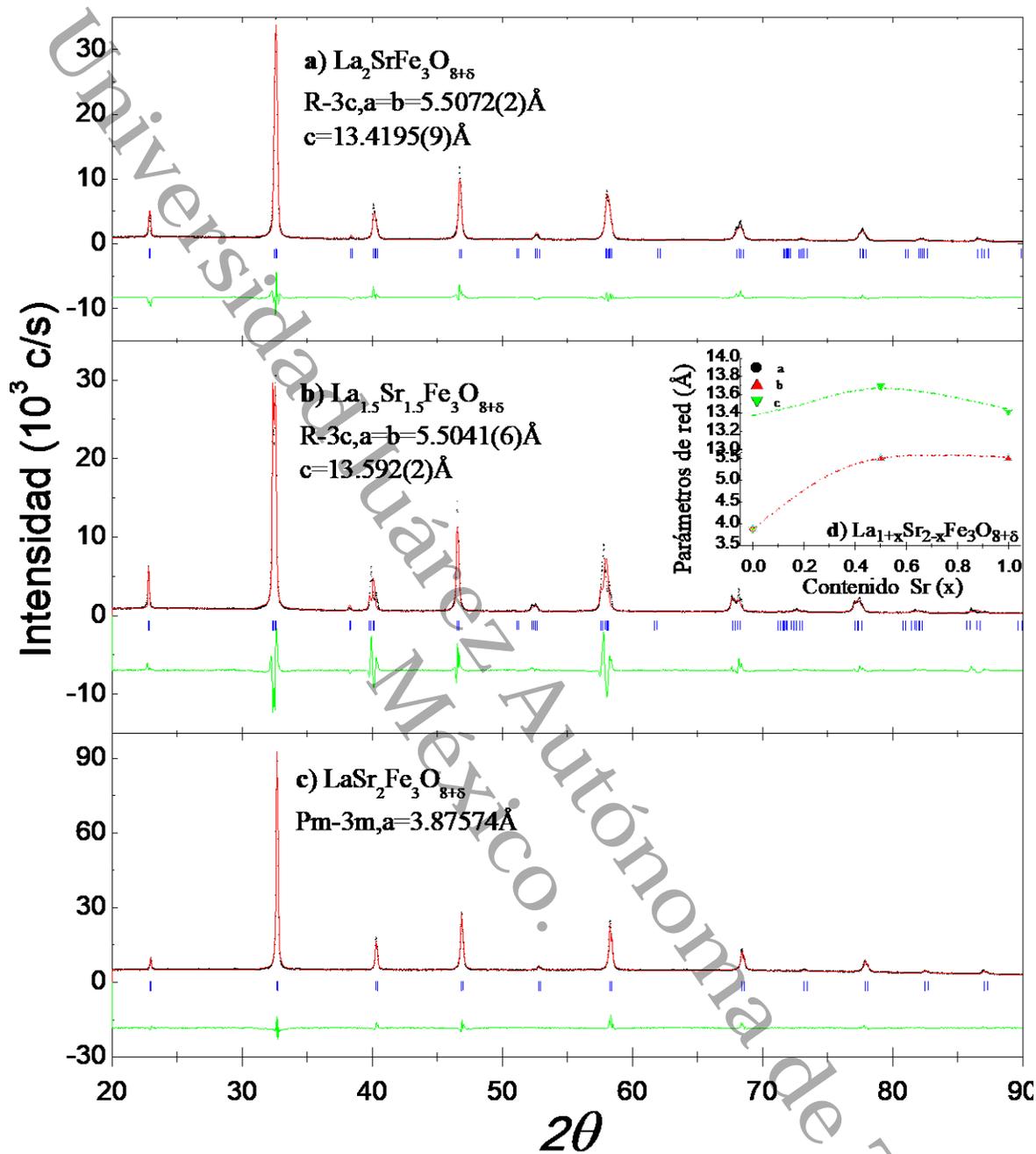


Figura 4-5 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a temperatura ambiente. Se advierte una influencia de la relación La/Ba y el tratamiento térmico. (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial).

Ayudados por la técnica de refinamiento de rayos X mencionada anteriormente, las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ fueron estudiadas. De tal análisis se encontró (Figura 4-5) una fase estructural principal para cada concentración de Sr. Es evidente que conforme aumenta el contenido de Sr^{2+} en la relación $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ se presenta un cambio estructural, transformándose de una red romboédrica a una cúbica. Se identificó una estructura

romboédrica (grupo espacial R-3c) para las relaciones 2:1 y 1.5:1.5 y para la conformación 1:2 fue identificada una fase cúbica (Pm3m), tal como en los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Un análisis de la evolución de los parámetros de red de manera global fue realizado empleando una transformación de parámetros [26] que se muestra dentro de la Figura 4-5, se observa un máximo en los valores de a , b y c para la composición $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y un mínimo para la fase cúbica, $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Este comportamiento se asocia a la compensación electrónica en el bulto por la formación de vacancias de oxígeno en el sitio B de la ferrita (Fe) [78]. Sin embargo, no se descarta la formación de micro dominios y/u orden a corto alcance [28, 79]. Es evidente la influencia del oxígeno no estequiométrico en el cambio estructural exhibido por $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, este cambio se identificó por estudios de HREM (*High Resolution Electron Microscopy*: Microscopía Electrónica de Alta Resolución) donde la muestra $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.7}$ al ser oxidada pasa de una simetría cúbica a una romboédrica con el incremento de oxígeno de 8.7 a 9 [79].

Por otro lado, se realizaron medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas, alrededor de 15 K, con la finalidad de evaluar el carácter estructural y comparar con los resultados a temperatura ambiente. Los difractogramas obtenidos se muestran en las siguientes Figuras.

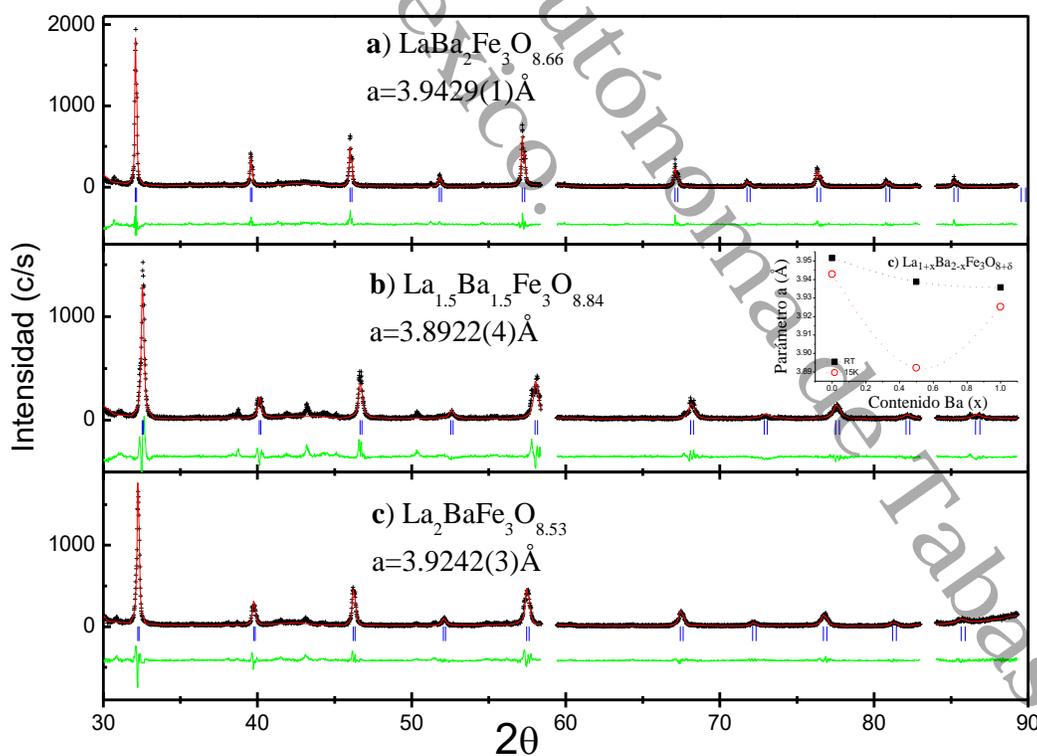


Figura 4-6 Difractogramas para el segundo conjunto de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 15 K. Se nota la influencia de la relación La/Ba, el tratamiento térmico y el efecto del enfriamiento en el parámetro de red (ver inset). Se identifica la fase secundaria BaFe_2O_4 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal | reflexiones del grupo espacial).

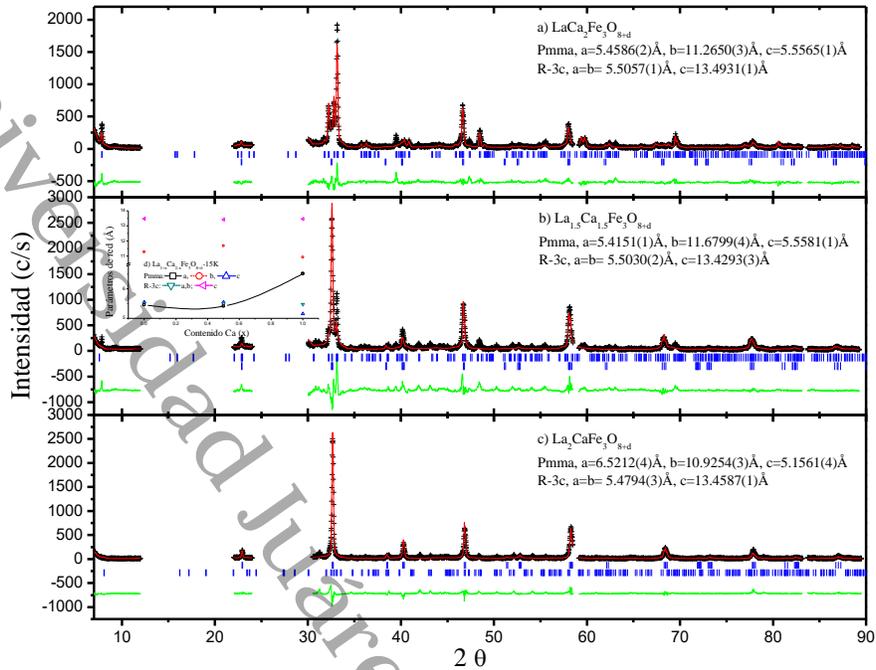


Figura 4-7 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 15 K. Donde se observa la influencia de la relación La/Ca y el efecto del enfriamiento en los parámetros de red. Se identifica también la fase secundaria CaFe_5O_7 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial).

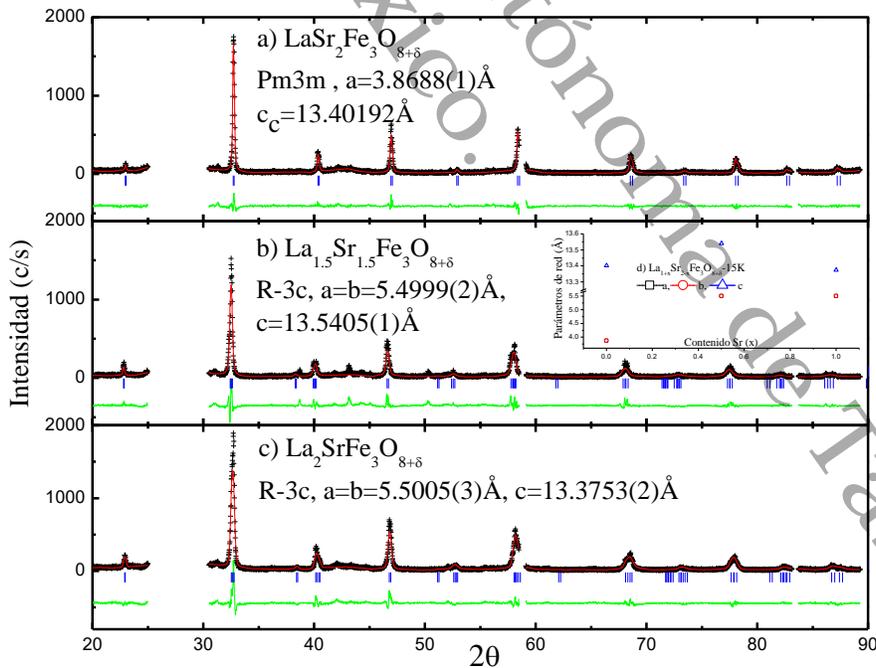


Figura 4-8 Difractogramas para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 15 K. Observándose la influencia de la relación La/Sr, el tratamiento térmico y el efecto del enfriamiento en los parámetros de red. Se identifica también la fase secundaria CaFe_5O_7 . (+ Experimental, - Calculado, - Exp-Cal y | reflexiones del grupo espacial).

El análisis comparativo de los parámetros de red se llevó a cabo mediante un proceso de normalización [26].

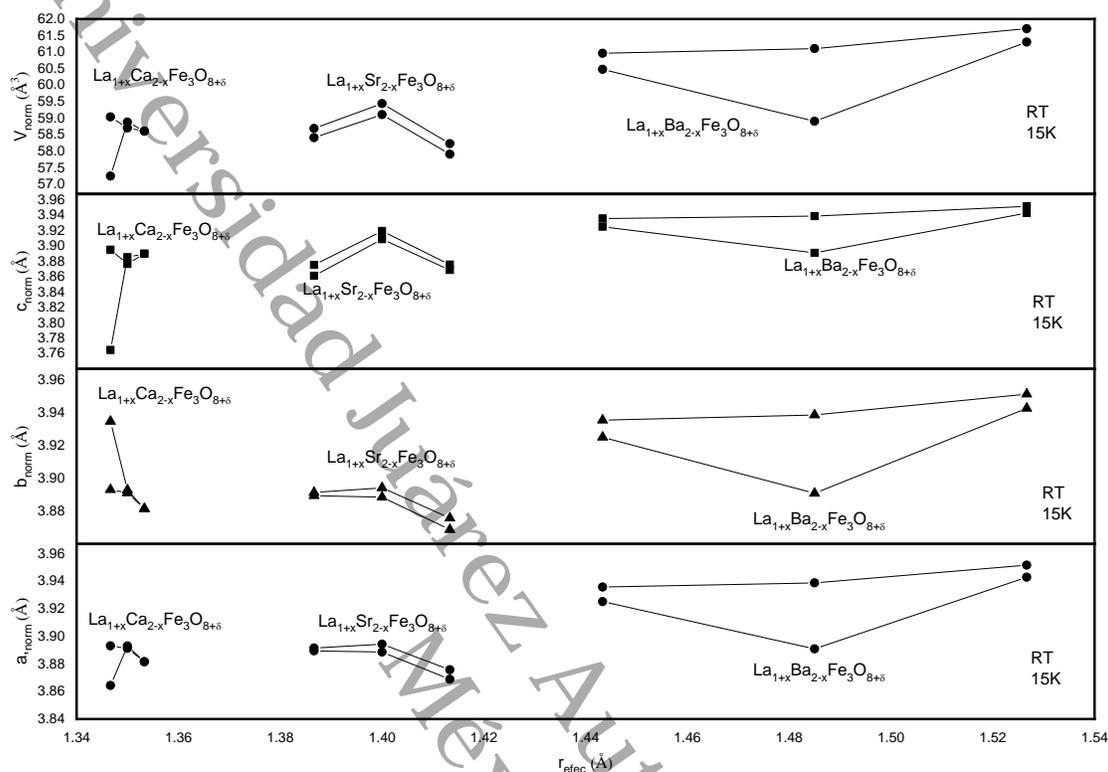


Figura 4-9 Comportamiento de los parámetros de red normalizados.

Tabla 4-2 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para la primera serie de compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProf Suite.

$\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$					
X	0	0.5	1	1	1
Atm.	O_2	O_2	O_2	O_2	Ar
T_{sint} ($^{\circ}\text{C}$)	1300	1300	1300	1125	1125
a (Å)	3.9453(1)	3.9365(1)	3.9367(1)	3.9504(1)	3.9563(1)
Posición atómica					
La	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Ba	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Fe	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
O	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)
Número de ocupación					
La	0.014	0.010	0.007	0.007	0.007
Ba	0.007	0.010	0.014	0.014	0.014
Fe	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
O	0.058	0.062	0.062	0.062	0.061

Coeficiente térmico					
La	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Ba	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Fe	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
O	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
χ^2	7.77	4.04	17.50	14.40	22.80
R_p	2.98	2.49	4.28	3.92	5.26
R_{wp}	4.33	3.29	6.76	5.72	6.90
R_{exp}	1.55	1.64	1.62	1.51	1.45
R_F	10.50	8.23	18.40	12.80	7.39
R_B	11.20	9.13	15.10	7.01	5.90
% de imp.	7.39	5.23	0.73	5.64	8.39

Tabla 4-3 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para el segundo conjunto de compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProf Suite.

$\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$			
X	0	0.5	1
Atm.	O_2	O_2	O_2
T_{sint} (°C)	1300	1300	1300
a(Å)	3.9518(4)	3.9408(1)	3.9249(1)
a_{15K} (Å)	3.9429	3.8909	3.9252
Posición atómica (Pm3m)			
La	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Ba	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Fe	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
O	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)
Parámetros de refinamiento			
χ^2	2.03	2.49	2.76
χ^2_{15K}	2.27	5.35	3.01
% de imp.	4.59	3.88	4.74

Tabla 4-4 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProf Suite.

$\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$			
X	0	0.5	1
Atm.	O_2	O_2	O_2
T_{sint} (°C)	1300	1300	1300
Fase Pmma			
a(Å)	5.4650	5.4214	6.5212

a_{15K} (Å)	5.4586	5.4151	6.5212
b (Å)	11.2938	11.6922	10.9254
b_{15K} (Å)	11.2650	11.6799	10.9254
c (Å)	5.5648	5.5597	5.1561
c_{15K} (Å)	5.5565	5.5558	5.1561
Fase R-3c			
a (Å)	5.5039	5.5054	5.4894
a_{15K} (Å)	5.5057	5.5030	5.4794
c (Å)	13.5398	13.4591	13.4750
c_{15K} (Å)	13.4931	13.4293	13.4587
% fase Pmma	60.62	9.66	0.44
% fase R-3c	39.38	90.34	99.56
% fase Pmma (15 K)	28.27	12.74	0.44
% fase R-3c (15 K)	71.73	87.26	99.56
Parámetros de refinamiento			
χ^2	3.54	5.88	3.39
χ^2_{15K}	3.98	7.29	3.58

Tabla 4-5 Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProf Suite.

$\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$			
X	0	0.5	1
Atm.	O ₂	O ₂	O ₂
T_{sint} (°C)	1300	1300	1300
a (Å)	3.8758	5.5073	5.5034
a_{15K} (Å)	3.8668	5.4993	5.5005
c (Å)	-	13.5772	13.4337
c_{15K} (Å)	-	13.5405	13.3753
Grupo espacial	Pm3m	R-3c	R-3c
Parámetros de refinamiento			
χ^2	2.04	3.66	2.54
χ^2_{15K}	1.91	3.04	2.84
% de imp.	0.53	1.24	0

En general, todas las muestras sintetizadas de La/Ba presentan un arreglo cúbico tipo perovskita (grupo espacial $Pm3m$), se asume el desorden reportado por otros autores [el ión de La ó Ba puede estar en la posición (1/2, 1/2, 1/2)]. El valor de a será empleado para determinar el contenido de oxígeno presente en las muestras base La/Ba, puesto que existen

estudios que demuestran una relación entre estos dos factores. El procedimiento para ello se presenta a continuación.

En caso de las perovskitas La/Ca y La/Sr no es posible realizar la estimación del contenido de oxígeno mediante un proceso estadístico por falta de datos experimentales.

4.2.1. Determinación de la concentración de Oxígeno

Estudios previos de los sistemas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$ fueron realizados en la década de los 90's donde se determinó el comportamiento del parámetro de red en función de la concentración de oxígeno [2, 1, 9]. Esta información fue empleada para determinar, por interpolación, la cantidad de oxígeno presente en nuestras muestras base Fe. Los gráficos adaptados se presentan a continuación (véase Figura 4-10 y Figura 4-11):

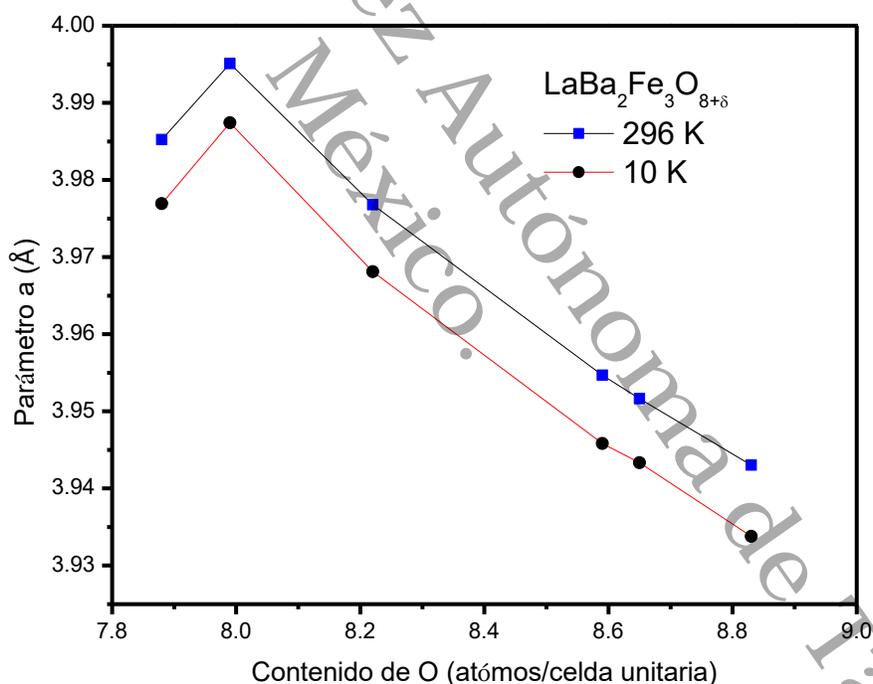


Figura 4-10 Evolución del parámetro de red a como función del contenido de oxígeno a temperatura ambiente y a 10 K para $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ (Datos obtenidos de [9]).

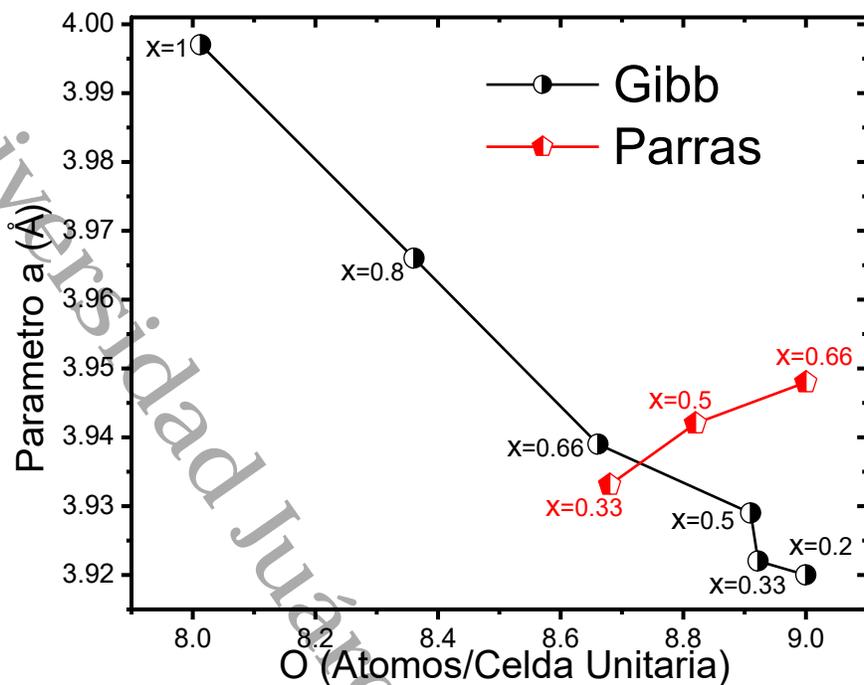


Figura 4-11 Evolución del parámetro de red a de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos [2, 1]). La diferencia entre estos datos se debe al proceso de enfriamiento.

El análisis de los datos reportados permitió valorar el contenido de oxígeno en la red cristalina de las muestras sintetizadas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, los resultados obtenidos se representan en la Figura 4-12.

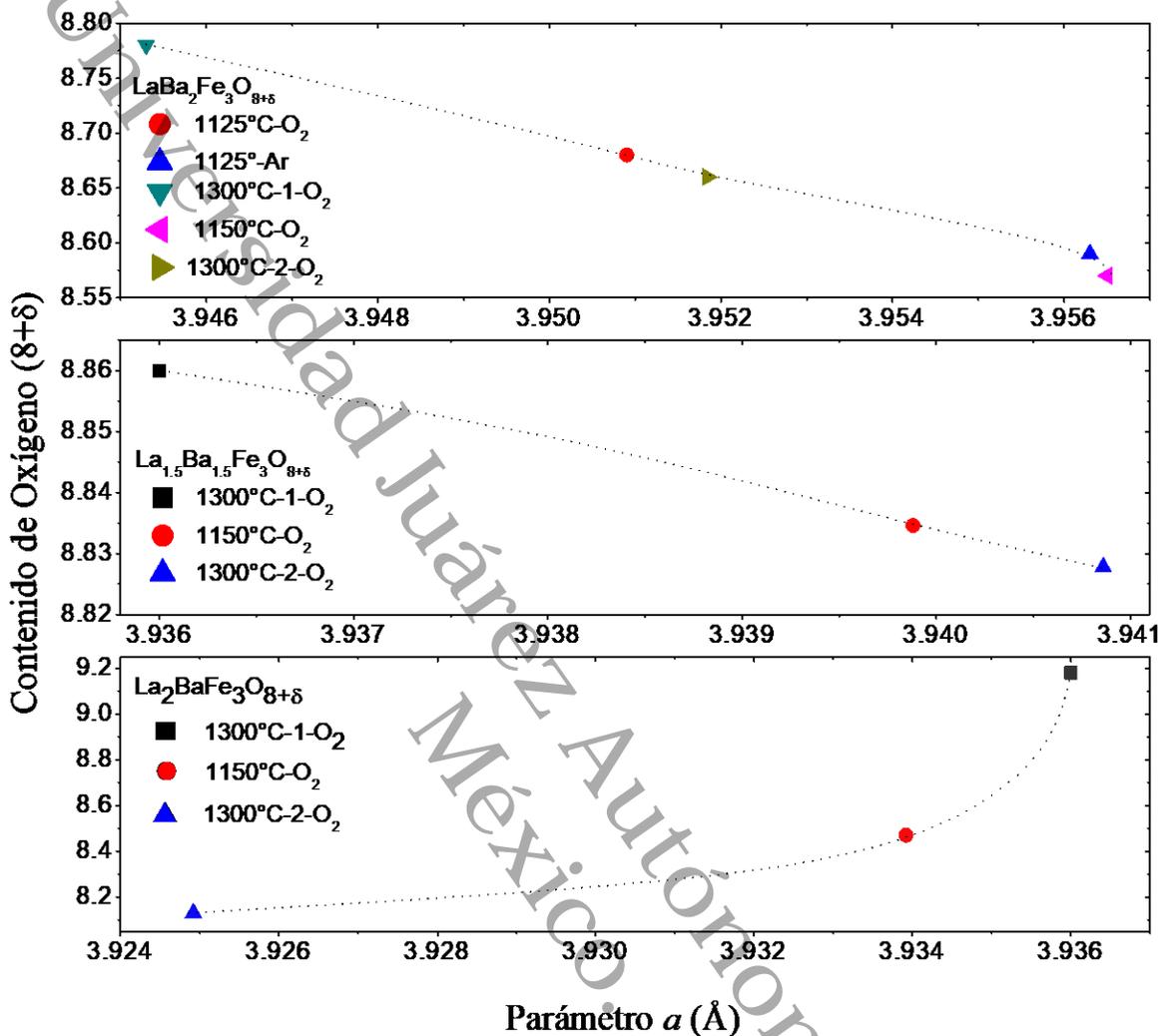


Figura 4-12 Evolución del parámetro de red a como función del contenido de Oxígeno de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Puede observarse una tendencia de disminución del parámetro de red al incrementar la presencia de oxígeno en los sistemas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, es decir que, la presencia de oxígeno actúa como una presión química positiva: el anión O^{2-} atrae los iones positivos circundantes más fuerte que las vacancias creadas por su ausencia. Sin embargo, en los sistemas $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ y $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$ del primer conjunto la cantidad de O^{2-} difiere considerablemente, pero el parámetro de red a no varía, esto asociado a la distribución de La^{3+} y Ba^{2+} y sus radios iónicos efectivos. Para $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.83}$ y $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8.13}$ del segundo conjunto el contenido de oxígeno difiere significativamente y el parámetro de red

varía en un 0.4 % que no es relevante, observándose está pequeña variación como efecto de la ruta de síntesis.

Para todos los sistemas férricos bajo estudio, se considera que el oxígeno no estequiométrico influye en la concentración de Fe³⁺ y Fe⁴⁺, esto implica que tanto el comportamiento magnético como el electrónico son igualmente afectados. Con los parámetros de red determinados al igual que la concentración de oxígeno se procedió a la valoración de Fe⁴⁺ presente en las muestras obtenidas.

4.2.2. Determinación de la concentración de Fe⁴⁺

De modo similar a lo realizado en la sección anterior para determinar el contenido de oxígeno, ahora se procede a calcular la valencia de los iones de Fe usando la composición nominal y su contenido de oxígeno. Se ha reportado que la condición para el balance de cargas del Fe depende de la suma de iones Fe³⁺ y Fe⁴⁺ [6]. Partiendo del balance de cargas dado por la ecuación $3(1+x) + 2(2-x) + 3[3(1-y) + 4y] - 2(8+\delta) = 0$, la concentración de Fe⁴⁺ debe obedecer la siguiente relación:

Balance de cargas para La_{1+x}T_{2-x}Fe₃O_{8+δ}, x = 0, 0.5, 1

$$\text{La}_{1+x}^{3+} \text{T}_{2-x}^{2+} (\text{Fe}_{1-y}^{3+} \text{Fe}_y^{4+})_3 \text{O}_{8+\left(\frac{x}{2}+1.5y\right)}^{2-}$$

Ecuación 48

Empleando la ecuación anterior se obtuvieron los valores plasmados en la Figura 4-13 (Tabla 4-6), en la que claramente se observa que, al aumentar el contenido de oxígeno aumenta la concentración de Fe⁴⁺. Cabe resaltar que, aunque el radio iónico efectivo de Fe⁴⁺ es mayor que el de Fe³⁺ [77], la atracción entre el oxígeno y los demás iones positivos es mucho más fuerte: en consecuencia, habría una muy baja relación de reducción de la dimensión de la celda debido a estas dos influencias opuestas (un incremento debido al tamaño del ión Fe⁴⁺ y una disminución debida al O²⁻).

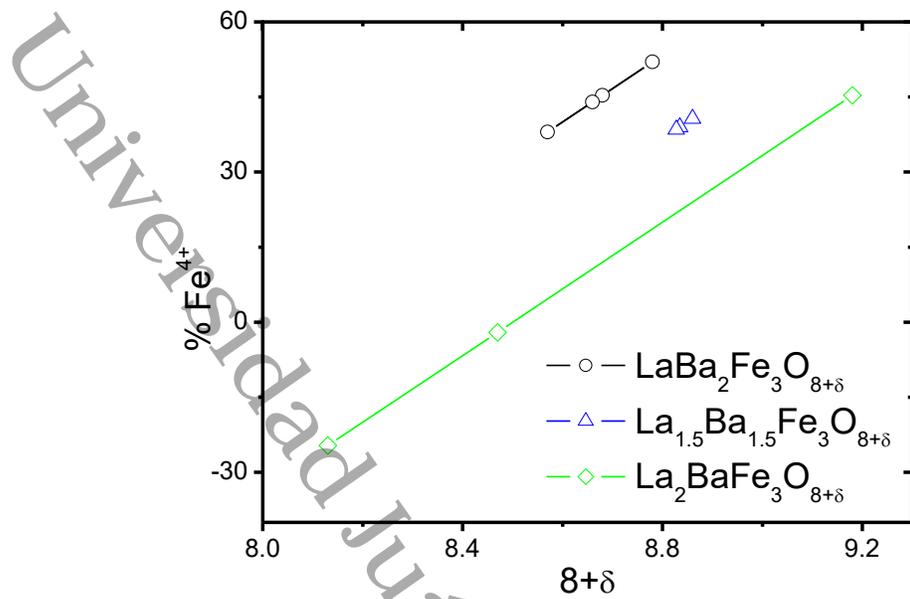


Figura 4-13 Porcentaje de Fe⁴⁺ en las ferritas La_{1+x}Ba_{2-x}Fe₃O_{8+δ}.

Con la caracterización estructural realizada, se procedió al estudio de las propiedades electrónicas mediante curvas de resistividad. Las curvas antes mencionadas y su análisis se presentan a continuación.

4.3. Comportamiento Resistivo

Una de las principales medidas de transporte electrónico es la curva de resistividad eléctrica, $\rho(T)$, se muestra para los sistemas de Ba en las Figs.4-14 – 4-20; en las Figs. 4-21 – 4-23 para la relación La/Sr y por último para los compuestos base La/Ca en las Figs. 4-24 – 4-27.

La evolución térmica de la resistividad de los 2 conjuntos de muestras, La_{1+x}Ba_{2-x}Fe₃O_{8+δ}, permitió identificar tres eventos: el primer evento ocurre a alta temperatura (T_{ox} : temperatura del evento térmico por efecto del oxígeno) observándose en la resistividad de LaBa₂Fe₃O_{8.66} un mínimo local alrededor de $T_{ox}=758$ K y los otros dos a bajas temperaturas (T_{MO} : Temperatura asociada al ordenamiento magnético y T_{CO} : Temperatura asociada al ordenamiento de cargas), uno mostrando un mínimo local a $T_{MO}=138$ K mientras que el otro exhibe un salto débil a $T_{CO}=103$ K (ver Tabla 4-7). Estos eventos son similares, pero no idénticos a los presentes en La_{1.5}Ba_{1.5}Fe₃O_{8+δ} [8] y La₂BaFe₃O_{8+δ}; estos dividen la curva ρ ($120 < T < 900$ K) en cuatro regiones distintas, en las cuales se considera el escenario de desproporción electrónica [80], se identificaron de la siguiente manera:

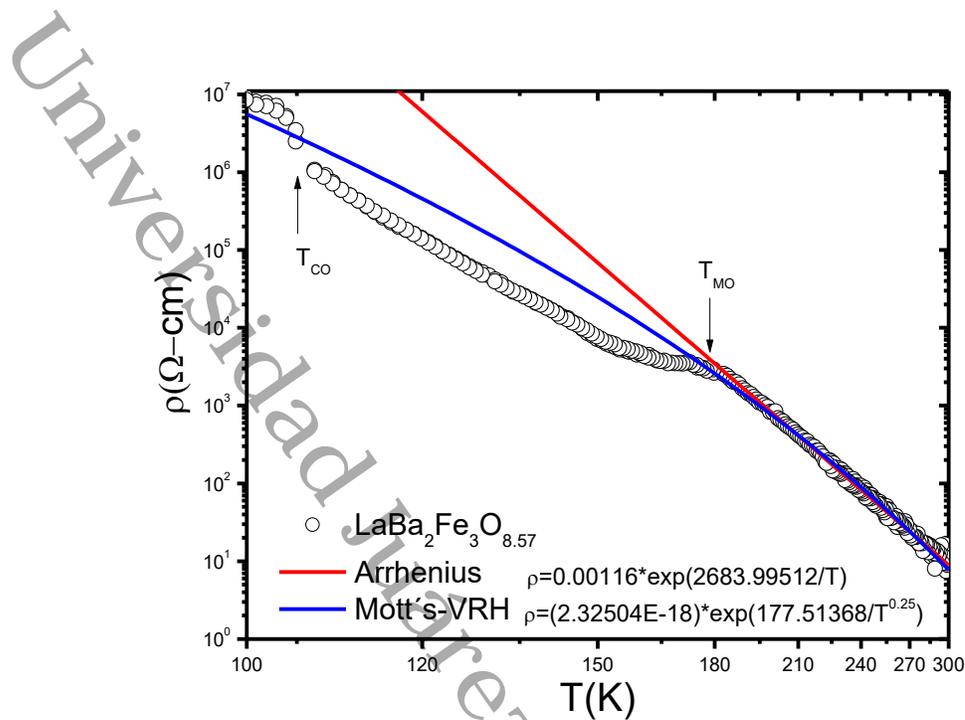


Figura 4-14 Curva de resistividad como función de la temperatura para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ (Tratamiento en Ar-1125 °C) mostrando los dos modelos: la línea roja corresponde al Modelo de Arrhenius y la azul al modelo Salto de Rango Variable de Mott . Esta curva exhibe una anomalía alrededor de 180 K.

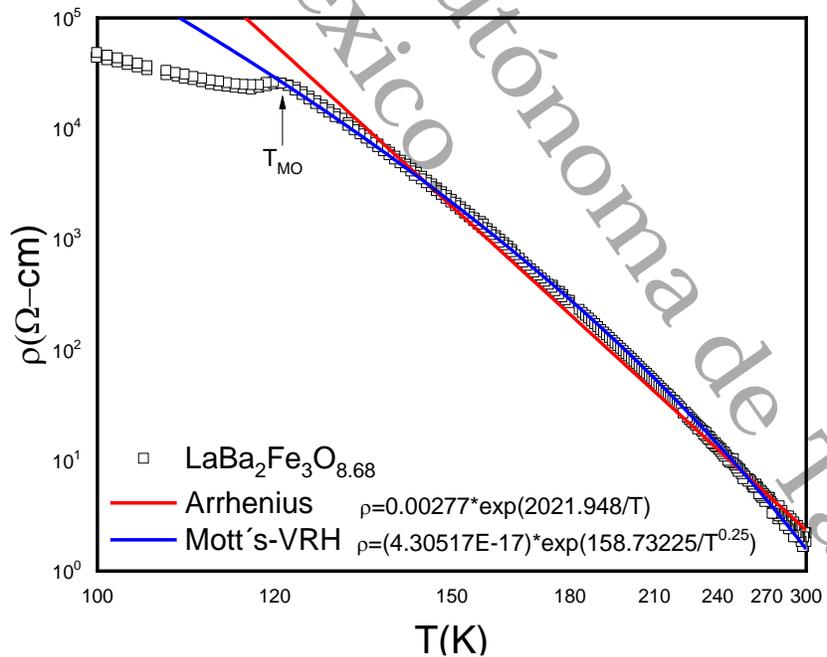


Figura 4-15 Evolución térmica de la resistividad de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ indicando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por Salto de Rango Variable de Mott (línea azul). Un evento anómalo fue observado alrededor de 120 K (muestra tratada en flujo de O_2 a 1125 °C).

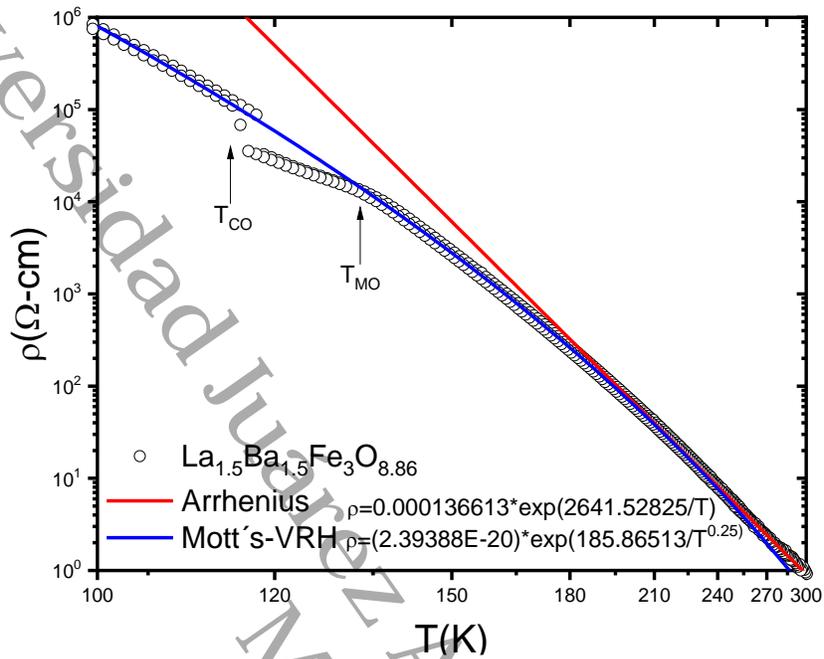


Figura 4-16 $\rho(T)$ en representación logarítmica y recíproca de $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ donde las líneas roja y azul son simulación de los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente. Cabe mencionar que una anomalía en la curva fue observada cerca de 140 K.

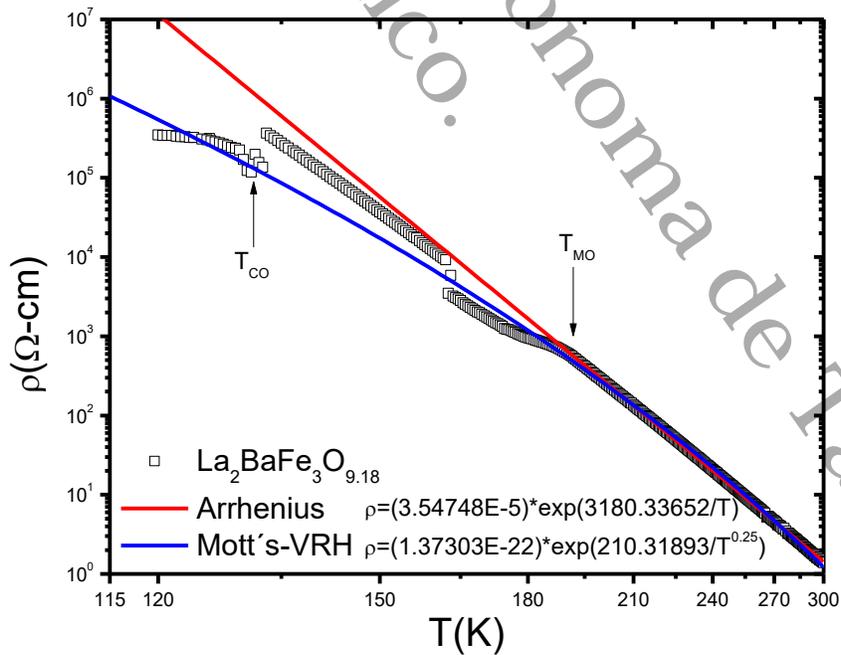


Figura 4-17 Ajuste por los modelos de Arrhenius y Salto de Rango Variable de Mott de la curva resistiva $\rho(T)$ de $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$. Es notable, un evento anómalo térmico alrededor de 190 K.

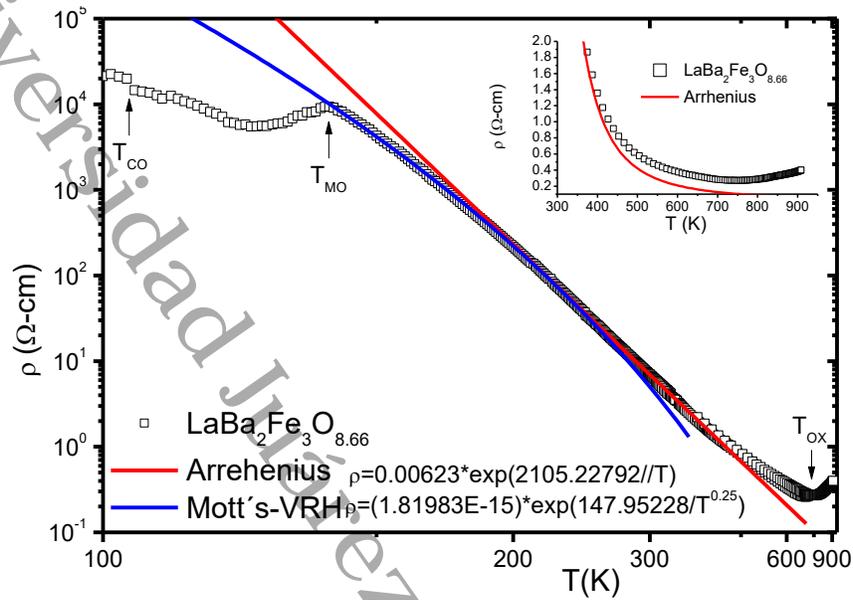


Figura 4-18 $\rho(T)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ donde las líneas roja y azul corresponden al modelo de Arrhenius y al modelo de Salto de Rango Variable de Mott, respectivamente. Cabe mencionar que una anomalía fue observada en la curva próxima a 140 K. En el recuadro $\rho(T)$ no sigue el comportamiento de Arrhenius. Una posible causa de esta conducta es la pérdida de oxígeno.

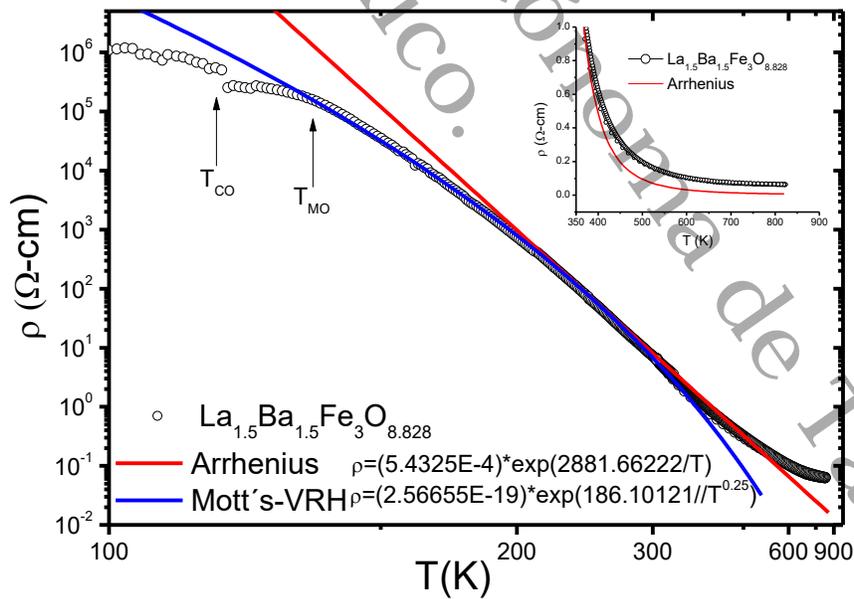


Figura 4-19 Representación logarítmica vs recíproco de $\rho(T)$ para $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.828}$: las líneas roja y azul son la simulación por los modelos de Arrhenius y de Mott, respectivamente. En el recuadro se puede observar que $\rho(T)$ a altas temperaturas está fuertemente influenciada por el intercambio de oxígeno con el ambiente y a bajas temperaturas un evento anómalo fue observado cerca de 140 K.

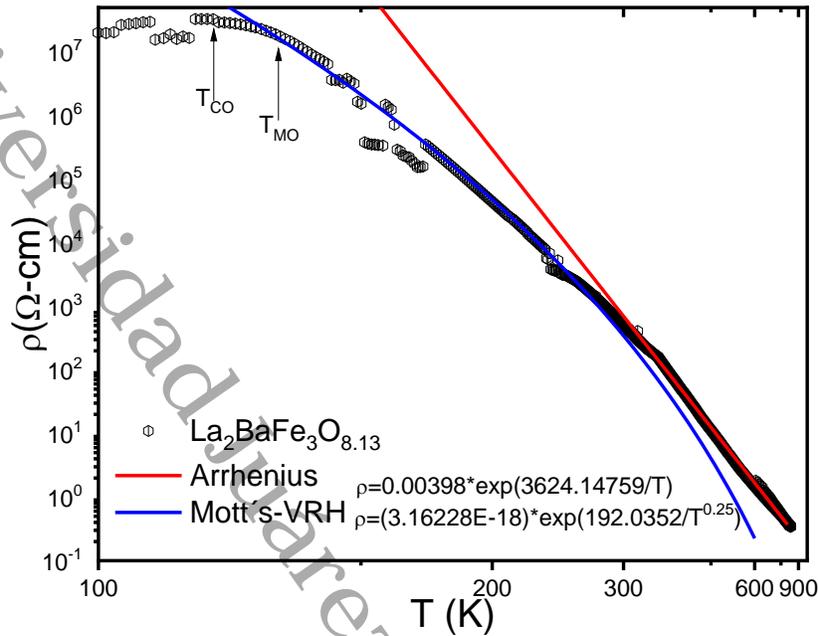


Figura 4-20 Curva de resistividad eléctrica como función de la temperatura para $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8.13}$ mostrando los dos modelos teóricos de ajuste: las líneas roja y azul son la simulación por los modelos de Arrhenius y de Mott , respectivamente.

- (i) La región antiferromagnética, $T < T_{CO}$, región dentro de la que los portadores de carga son activados térmicamente y se mueven a través de la brecha de energía semiconductor (*band gap*) [81] que se abre por debajo del inicio del ordenamiento de cargas a T_{CO} [80]. Este evento T_{CO} está acompañado por un salto brusco $\Delta\rho_{T_{CO}}$, sin embargo, es relativamente débil si lo comparamos con lo que usualmente se observa en una transición metal-aislante [82] .
- (ii) La región intermedia, antiferromagnética, $T_{CO} < T < T_{MO}$ región donde las cargas se desplazan por saltos (*hopping*) rápidos pero los momentos del Fe están ordenados antiferromagnéticamente cerca de T_{MO} ; este orden se manifiesta inequívocamente en la evolución térmica del calor específico Figura 4-34. Dentro de esta región se observa la magnitud del máximo local de la resistividad, el salto en el calor específico, así como la fuerza del campo hiperfino en los espectros de Mössbauer [53, 1, 6, 83], estos dependen del contenido de oxígeno, así como de la relación entre Fe^{4+} y Fe^{3+} . La histéresis térmica en el intervalo $T_{CO} < T < T_{MO}$ sugiere una transición magnética de primer orden [81]. Considerando lo antes mencionado acerca de la estabilidad de la estructura cúbica cerca de 15 K, se concluye que no existe una transición de fase estructural macroscópica en T_{MO} . Sin embargo, no

se puede excluir desorden microscópico más allá del límite de detección de rayos X [28, 79].

- (iii) La región paramagnética, $T_{MO} < T < T_{ox}$, dentro de la cual $\rho(T)$ es gobernada por un proceso de activación térmica de salto rápido, $Fe^{4+} \rightleftharpoons (1-x) Fe^{3+} + x Fe^{5+}$. Para $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$, este proceso es más rápido que la frecuencia de ventana Mössbauer, 10^7 Hz, sin embargo, no es tan rápido como el observado en el estado metálico paramagnético de $SrFeO_3$ cuando (debido a una tasa de relajación más rápida o un ancho de banda metálico más amplio) la resistividad exhibe un comportamiento metálico de pendiente positiva [84, 85]. Un análisis más cercano de $\rho(T_{MO} < T < T_{ox})$ activado térmicamente, nos dice que, $LaBa_2Fe_3O_{8.66}$ (ver Figura 4-18) revela un comportamiento Arrhenius a alta temperatura [6, 11, 2, 4, 8], descrita por la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{T_A}{T}}$$

Ecuación 49

donde $T_A \approx 2000-3600$ K representa un gap o una barrera de energía (Δ). Conforme la temperatura decrece, el canal de transporte favorece el proceso VRH de Mott;

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{T_{VRH}}{T}\right)^{1/4}}$$

Ecuación 50

donde $T_{VRH} \approx 150-210$ K representa una energía característica que depende de la densidad de estados.

- (iv) Finalmente, la región $T > T_{ox}$ donde $\rho(T > T_{ox})$ manifiesta una tendencia metálica de pendiente positiva. $\rho(T_{ox})$ es el mínimo en T_{ox} que marca el inicio de la difusión del oxígeno de la muestra [5, 60, 86].

La evolución térmica de $\rho(T)$, se muestra en las Figs.4-14 – 4-20. Resulta evidente al comparar la Figura 4-14 y Figura 4-15, que la incorporación de oxígeno dentro de $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ conduce a una reducción de casi dos órdenes de magnitud de la resistividad a bajas temperaturas (también vea Figura 4-18); considerando como causa de esta disminución la presencia de vacantes de Fe^{3+} , lo cual no favorece el proceso de salto dentro del rango $T_{CO} < T < T_{ox}$, es decir, es perjudicial para la hibridación de los orbitales O $2p$ y Fe $3d$ (lo que conduce a un ancho de banda metálico más pequeño).

Las curvas de resistividad de $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ también revelan la variación sistemática en T_{MO} y T_{CO} cuando x o δ varía. Como ejemplo, el punto magnético $T_{MO}^{1:2:3}(Ar) = 181$ K de $LaBa_2Fe_3O_{8.57}$ tratado en Ar es mayor que $T_{MO}^{1:2:3}(O) = 121$ K de $LaBa_2Fe_3O_{8.68}$ tratado en oxígeno. De manera similar, para las mismas muestras, el punto de ordenamiento de cargas

$T_{CO}^{1:2:3}(Ar) = 104\text{K}$ es mucho mayor que el de la muestra tratada en oxígeno que se supone que está muy por debajo de nuestra ventana de medición. Además, se identificó que una disminución en x de $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ va acompañada de una disminución monótona de ρ (T) a bajas temperaturas: aunque el contenido de oxígeno no es el mismo, se atribuye dicha reducción a un aumento en Fe^{4+} debido a una disminución en la relación $\text{La}^{3+} / \text{Ba}^{2+}$.

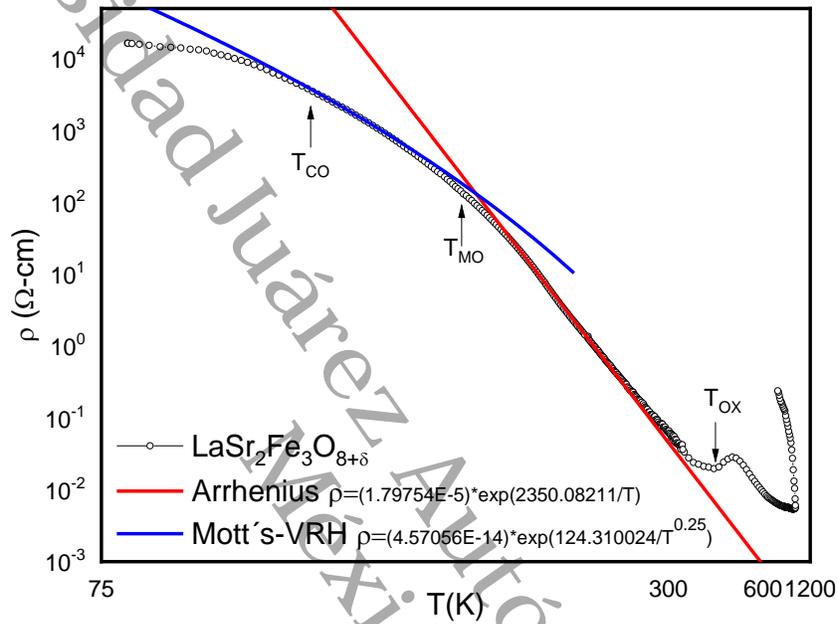


Figura 4-21 Evolución térmica de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando los dos modelos de ajuste: la línea roja corresponde al modelo de Arrhenius y la azul al VRH-Mott. Notar la anomalía térmica presente en la curva cerca de 160 K.

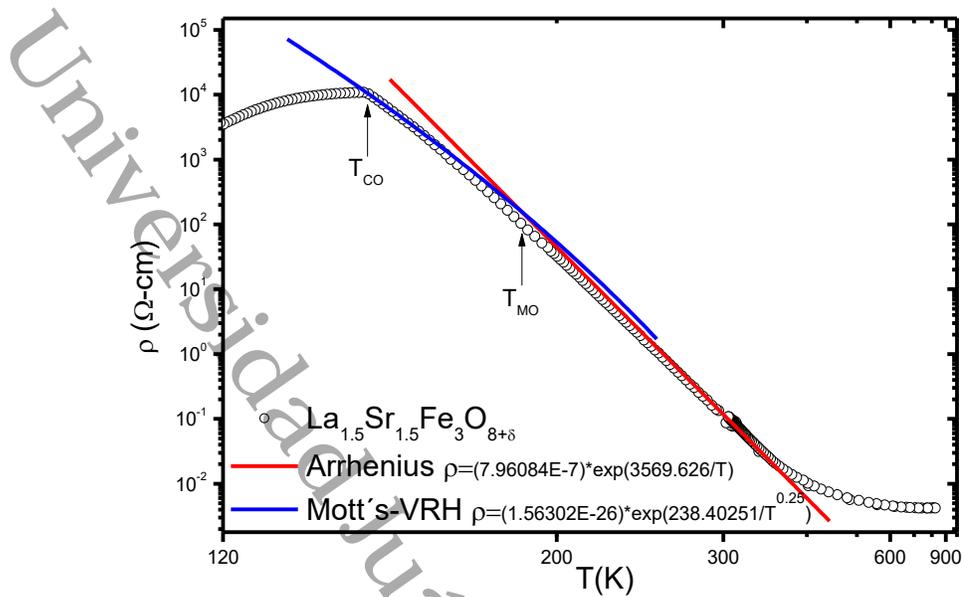


Figura 4-22 Representación logarítmica vs recíproco de $\rho(T)$ para $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: las líneas roja y azul corresponden a los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente. Note que esta curva muestra a bajas temperaturas un estado metálico no convencional.

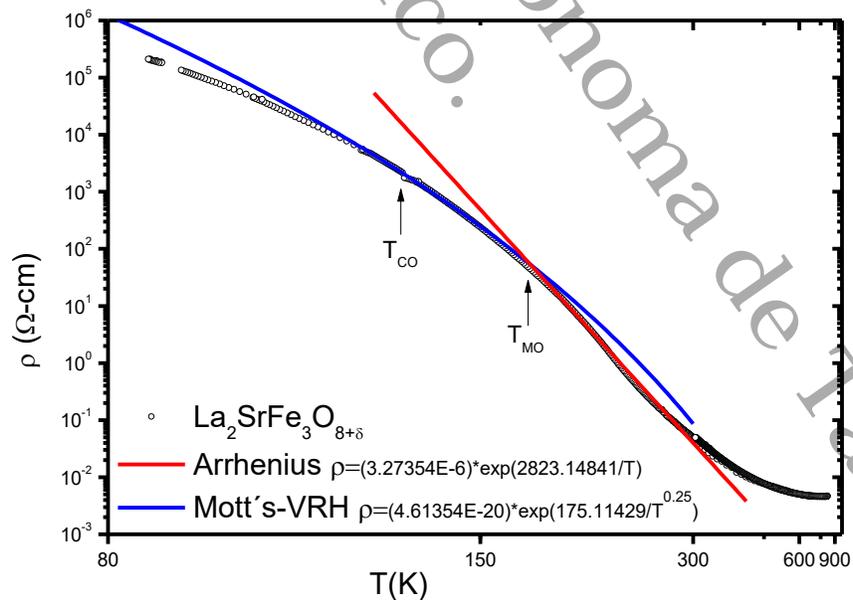


Figura 4-23 Curva resistiva de $\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando los dos modelos de ajuste: la línea roja corresponde al modelo de Arrhenius y la azul al VRH-Mott.

La evolución térmica en el transporte electrónico de las muestras $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ fue estimada mediante curvas resistivas que se muestran en las Figs.4-21-4-23. Estas mediciones, permitieron identificar 3 regiones en las curvas, se describen a continuación:

- (i) La región antiferromagnética, $T < T_{CO}$, región en la cual los portadores de carga son activados mediante energía térmica y se desplazan a través de la brecha de energía semiconductor (band gap) que inicia por debajo del ordenamiento de cargas a T_{CO} [45, 35, 7]. Este evento T_{CO} está acompañado por un cambio suave $\Delta\rho_{Tco}$, como se observa para $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$; sin embargo; en $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $\Delta\rho_{Tco}$ es relativamente mayor, lo que permite identificar una posible transición metal-aislante, siendo un estado metálico no convencional por los altos valores de la resistividad, aunque no se descarta una combinación con un evento magnético, por el mayor porcentaje de Fe^{4+} presente en esta muestra en comparación con la relaciones La/Sr 1:2 y 2:1 [87].
- (ii) La región intermedia, antiferromagnética, $T_{CO} < T < T_{MO}$ queda bien descrita por el mecanismo de saltos (hopping) rápidos donde los momentos del Fe están ordenados antiferromagnéticamente cerca de T_{MO} ; este orden se manifiesta inequívocamente en la evolución térmica del calor específico de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [41]. Dentro de esta región se observa, la magnitud del máximo local de la resistividad, el salto en el calor específico, así como la apertura en las curvas de magnetización ZFC-FC [40, 41, 88, 35], estos dependen del contenido de oxígeno así como de la relación entre Fe^{4+} y Fe^{3+} . La histéresis térmica (débil) en las curvas de resistividad eléctrica en el intervalo $T_{CO} < T < T_{MO}$ sugiere una transición magnética de primer orden al igual que en los sistemas base $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$. Los resultados de difracción de rayos X a 15 K permiten descartar una posible transición de fase estructural macroscópica en T_{MO} . Sin embargo, no se puede excluir desorden microscópico más allá del límite de detección de rayos X.
- (iii) La región paramagnética, $T > T_{MO}$, dentro de la cual $\rho(T)$ es gobernada por un proceso de activación térmica del tipo de saltos rápidos, $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons (1-x)\text{Fe}^{3+} + x\text{Fe}^{5+}$. Un análisis más cercano del comportamiento de $\rho(T_{MO} < T)$ activado térmicamente, nos dice que, el conjunto de perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (ver Figura 4-18) revela un comportamiento tipo Arrhenius por encima de T_{MO} hasta altas temperaturas, descrita por la Ecuación 49. Donde $T_A \approx 2350-3570$ K representa un gap o una barrera de energía (Δ). Conforme la temperatura decrece, el mecanismo de transporte favorece el proceso VRH de Mott (Ecuación 50), donde $T_{VRH} \approx 125-240$ K representa una energía característica que depende

de la densidad de estados. Cabe mencionar, que en esta región solo se observa un mínimo local para $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ alrededor de $T_{ox} \approx 400$ K, evidenciando un proceso de desorción y reabsorción [89].

La evolución térmica de $\rho(T)$, que se muestra en las Figs.4-21 – 4-23, hace evidente, que la incorporación del ión alcalino Sr^{2+} en $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ conduce a una reducción de casi dos órdenes de magnitud de la resistividad a bajas temperaturas (también vea Figura 4-18), observándose el menor orden en la relación La: Sr: Fe: O : 1.5: 1.5: 3: $8+\delta$; causada por la transformación de Fe^{4+} en Fe^{3+} y Fe^{5+} [41], e influenciada por el contenido de oxígeno del bulto, lo cual no favorece el proceso de salto dentro del rango $T < T_{CO}$, es decir, la hibridación de los orbitales $2p$ y $3d$ del O y Fe, respectivamente, se ve frustrada (lo que reduce el ancho de banda metálico).

Las curvas de resistividad eléctrica de $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ también revelan la variación en T_{MO} y T_{CO} cuando x varía. Como ejemplo, el punto magnético $T_{MO}^{1:2:3} = 150$ K de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es menor que $T_{MO}^{1.5:1.5:3} = 190$ K de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. De manera similar, para las mismas muestras, el punto de ordenamiento de cargas $T_{CO}^{1:2:3} = 103$ K es menor que $T_{CO}^{1.5:1.5:3} = 145$ K.

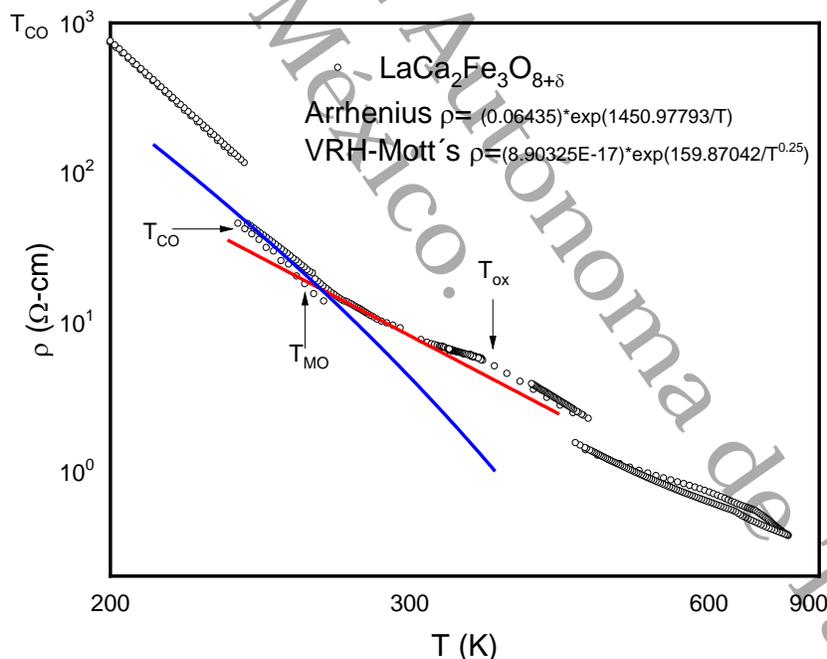


Figura 4-24 $\rho(T)$ en representación logarítmica y recíproca de $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ donde las líneas roja y azul son la simulación de los modelos de Arrhenius y VRH-Mott, respectivamente.

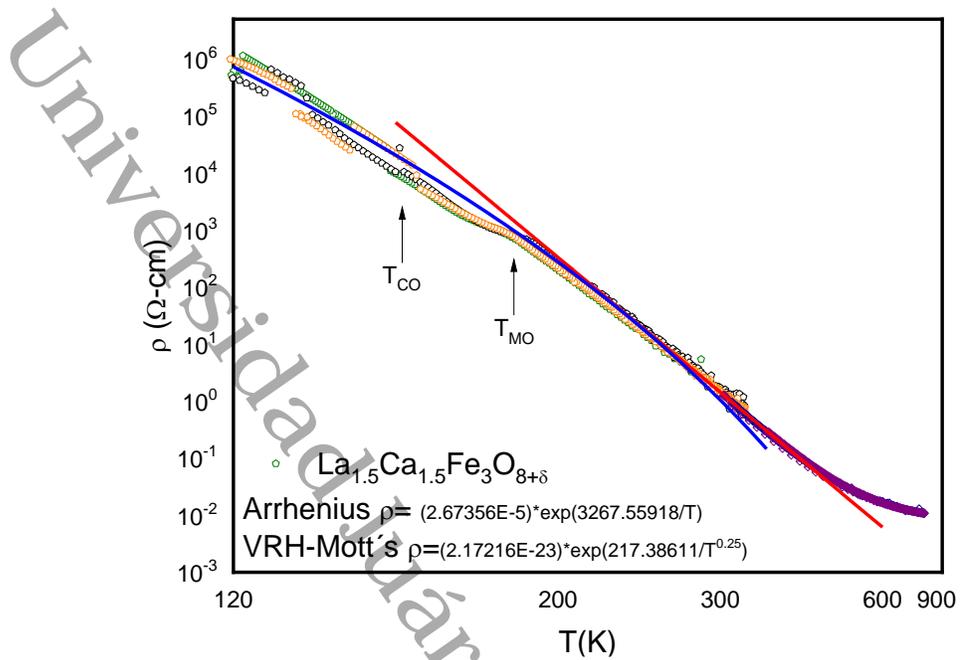


Figura 4-25 Curva resistiva de $La_{1.5}Ca_{1.5}Fe_3O_{8+\delta}$ mostrando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por modelo VRH-Mott (línea azul).

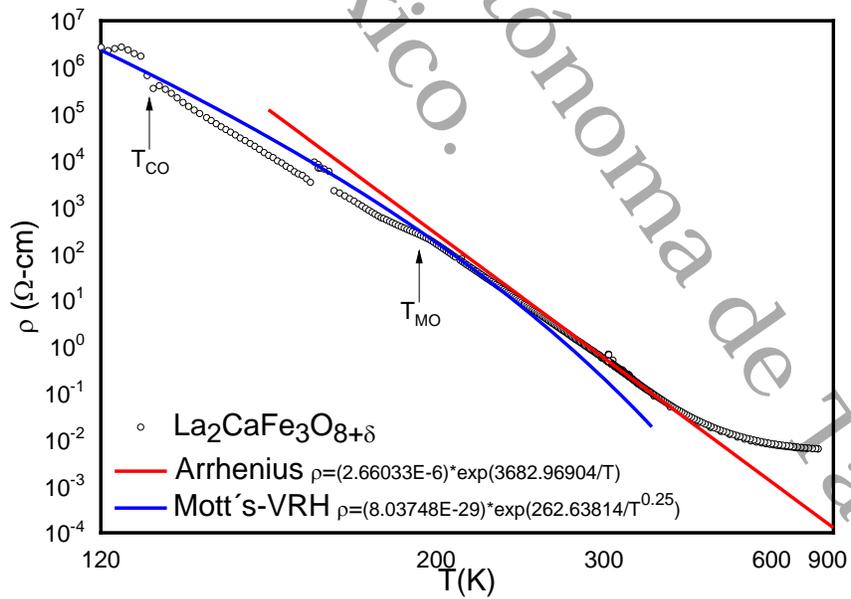


Figura 4-26 Evolución térmica de la resistividad para $La_2CaFe_3O_{8+\delta}$ mostrando el ajuste por el modelo de Arrhenius (línea roja) y por modelo VRH-Mott (línea azul).

Tabla 4-6 Valores obtenidos de los modelos: VRH de Mott y de un semiconductor tipo Arrhenius aplicados a las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Compuesto	$T_{\text{ sint}}$ (°C)	Atm.	Fe^{4+} (%)	ρ_{0A}	Δ (K)	ρ_{0M}	T_{VRH} (K)
LaBa₂Fe₃O_{8.57}	1125	Ar	38	0.0011	2683.99	$2.32e^{-18}$	177.5
LaBa₂Fe₃O_{8.68}	1125	O ₂	44	0.0027	2021.95	$4.30e^{-17}$	158.7
La_{1.5}Ba_{1.5}Fe₃O_{8.86}	1300	O ₂	40.66	0.0001	2641.52	$2.39e^{-20}$	185.9
La₂BaFe₃O_{9.18}	1300	O ₂	45.33	$3.54e^{-5}$	3180.33	$1.37e^{-22}$	210.3
LaBa₂Fe₃O_{8.66}	1300	O ₂	44	0.0062	2105.22	$1.81e^{-15}$	147.9
La_{1.5}Ba_{1.5}Fe₃O_{8.828}	1300	O ₂	38.53	0.0005	2881.66	$2.56e^{-19}$	186.1
La₂BaFe₃O_{8.13}	1300	O ₂	-24.62	0.0039	3624.14	$3.16e^{-18}$	192.0
LaCa₂Fe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	0.0643	1450.97	$8.90e^{-17}$	159.8
La_{1.5}Ca_{1.5}Fe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	$2.67e^{-5}$	3267.55	$2.17e^{-23}$	217.3
La₂CaFe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	$2.66e^{-6}$	3682.96	$8.03e^{-29}$	262.6
LaSr₂Fe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	$1.79e^{-5}$	2350.08	$4.57e^{-14}$	124.3
La_{1.5}Sr_{1.5}Fe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	$7.96e^{-7}$	3569.62	$1.56e^{-26}$	238.4
La₂SrFe₃O_{8+\delta}	1300	O ₂	-	$3.27e^{-6}$	2823.14	$4.61e^{-20}$	175.1

Por último, la evolución térmica del transporte electrónico en el conjunto de muestras base La/Ca, $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, fue valorada mediante curvas de resistividad que se pueden observar en las Figs.4-24-4-26. Estas mediciones, permitieron identificar 3 regiones en las curvas, se describen a continuación:

- (i) La región antiferromagnética, $T < T_{CO}$, región descrita clásicamente donde los portadores de carga se movilizan mediante el suministro de energía térmica y se desplazan a través de la banda semiconductor (band gap) que inicia por debajo del ordenamiento de cargas en T_{CO} [22]. Este evento T_{CO} está acompañado por un cambio suave $\Delta\rho_{T_{CO}}$, como se observa para $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, caso contrario en $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: fuertemente influenciado por la mezcla de dos fases estructurales (ver Tabla 4-4).
- (ii) La región intermedia, antiferromagnética débil, $T_{CO} < T < T_{MO}$ donde los momentos del Fe están ordenados antiferromagnéticamente cerca de T_{MO} , queda bien descrita por el mecanismo de saltos (*hopping*) rápidos activados térmicamente. La histéresis térmica en el intervalo $T_{CO} < T < T_{MO}$ sugiere una transición magnética de primer orden al igual que en los sistemas base $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$. Los resultados de difracción de rayos X a 15 K permiten descartar una transformación estructural a nivel macroscópico para $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (no se puede excluir desorden microscópico más allá del límite de detección de rayos X); sin embargo; es posible que este evento magnético este acompañado de una transición de fase estructural macroscópica que inicia en T_{MO} para $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

(iii) La región paramagnética, $T > T_{MO}$, dentro de la cual $\rho(T)$ es gobernada por un proceso de activación térmica del tipo de saltos rápidos, $Fe^{4+} \rightleftharpoons (1-x) Fe^{3+} + x Fe^{5+}$. Un análisis más cercano de $\rho(T_{MO} < T)$ activado térmicamente, nos dice que, el conjunto de perovskitas $La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ (ver Figura 4-18) revela un comportamiento tipo Arrhenius [22], por encima de T_{MO} hasta altas temperaturas, descrita por la Ecuación 49. Donde $T_A \approx 1450-3690$ K representa un gap o una barrera de energía (Δ) que disminuye al incrementar el contenido de Ca^{2+} . Conforme la temperatura decrece, el mecanismo de transporte favorece el proceso VRH de Mott (Ecuación 50). Donde $T_{VRH} \approx 160-263$ K representa una energía característica que depende de la DOS. Cabe mencionar, que en esta región se observa, una secuencia de eventos por encima de $T > 300$ K para $LaCa_2Fe_3O_{8+\delta}$, como un efecto del proceso de desorción y reabsorción de oxígeno [23].

La evolución térmica de $\rho(T)$, que se muestra en las Figs.4-24 – 4-26, revela que la incorporación del ión alcalino Ca^{2+} en $La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ conduce a una reducción de casi 3 órdenes de magnitud de la resistividad a bajas temperaturas (atribuyendo este hecho al proceso de neutralización de cargas y/o la introducción de vacancias de oxígeno) (vea Figura 4-24), observándose el menor orden en la relación La: Ca: 1: 2; considerando como causa de esta disminución la transformación de Fe^{4+} en Fe^{3+} y Fe^{5+} (proceso de oxidación de Fe^{3+}) [20, 22], influenciado por el contenido de oxígeno del bulto, lo cual no favorece el proceso VRH en $T < T_{CO}$, es decir, no se realiza con éxito la hibridación de los orbitales $2p$ y $3d$ del O y Fe, respectivamente.

Las curvas de resistividad de $La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ también revelan la variación en T_{MO} y T_{CO} cuando x varía. Como ejemplo, el punto magnético $T_{MO}^{1:2:3} = 260$ K de $LaCa_2Fe_3O_{8+\delta}$ es mayor que $T_{MO}^{1.5:1.5:3} = 187$ K de $La_{1.5}Ca_{1.5}Fe_3O_{8+\delta}$. En este sentido, se identificó que T_{CO} disminuye monótonamente al incrementar el contenido del ión alcalino Ca^{2+} , siendo $T_{CO}^{2:1:3} < T_{CO}^{1.5:1.5:3} < T_{CO}^{1:2:3}$: $127 < 155 < 235$ K.

Tabla 4-7 Temperaturas de los eventos identificados en las curvas de resistividad para las perovskitas $La_{1+x}T_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$

Compuesto	T _{sint} (°C)	Atm.	T _{CO} (K)	T _{MO} (K)	T _{OX} (K)
LaBa ₂ Fe ₃ O _{8.57}	1125	Ar	104	181	-
LaBa ₂ Fe ₃ O _{8.68}	1125	O ₂	-	121	-
La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8.86}	1300	O ₂	115	134	-
La ₂ BaFe ₃ O _{9.18}	1300	O ₂	130	189	-
LaBa ₂ Fe ₃ O _{8.66}	1300	O ₂	103	138	758
La _{1.5} Ba _{1.5} Fe ₃ O _{8.828}	1300	O ₂	98	116	-

La₂BaFe₃O_{8.13}	1300	O ₂	118	129	-
LaCa₂Fe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	235	260	349
La_{1.5}Ca_{1.5}Fe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	155	187	-
La₂CaFe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	193	127	-
LaSr₂Fe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	103	150	396
La_{1.5}Sr_{1.5}Fe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	145	190	-
La₂SrFe₃O_{8+δ}	1300	O ₂	117	170	-

Es importante correlacionar lo antes dicho, por lo que se realizaron mediciones magnéticas que se presentan en la siguiente sección.

4.4. Comportamiento magnético $M(T, H)$ y $\chi(T)$

Curvas representativas de magnetización isotérmica $M(2.5\text{ K}, H \leq 90\text{ kOe}, \delta, x)$ (ver Figura 4-27 y Figura 4-31) y susceptibilidad magnética con campo externo aplicado constante $\chi(2 < T < 300\text{ K}, \delta, x) = (M(T, 10\text{ kOe}, \delta, x)/10\text{ kOe})$ (ver Figura 4-28 y Figura 4-29) y de $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ enfatizan el bajo magnetismo de estos compuestos basados en Fe: mientras que todas las curvas $\chi(2 < T < 300\text{ K}, \delta, x)$ están dentro del rango de 10^{-2} emu/mol, $\mu(2.5\text{ K}, \delta, x) \rightarrow \mu_{\text{sat}} < 1.3\ \mu_B$ incluso cuando $(1/H) \rightarrow 0$.

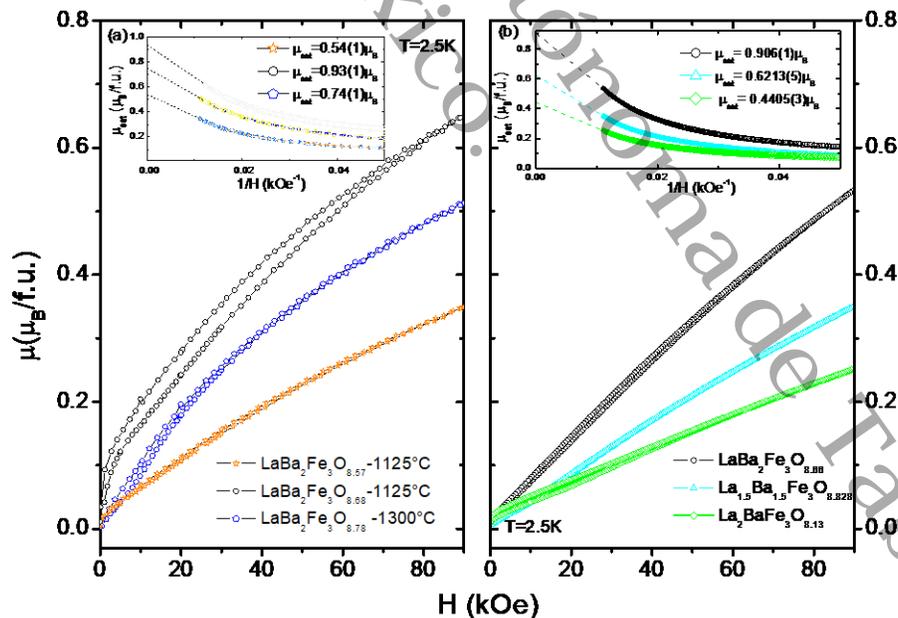


Figura 4-27 Momento magnético como función del campo magnético aplicado de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) primer conjunto y b) segundo conjunto de muestras.

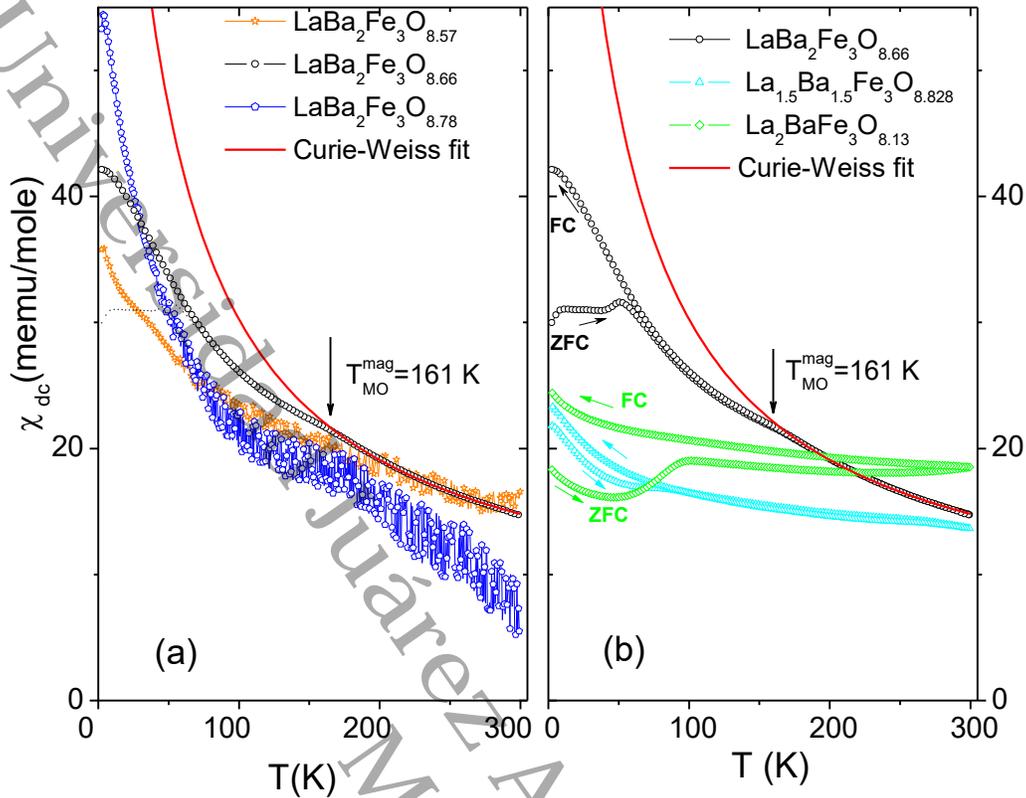
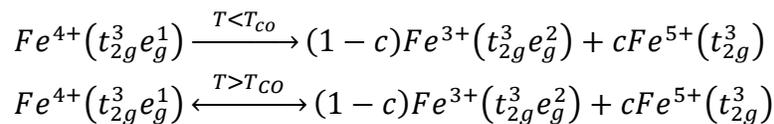


Figura 4-28 Comparación de la evolución térmica de la susceptibilidad magnética de los dos conjuntos de las ferritas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) primer conjunto y b) segundo conjunto.

A pesar del estado magnético reducido, no se observa una evolución sistemática estricta con δ o x . Esto se atribuye a la presencia de contaminación magnética débil que es más evidente en las curvas de susceptibilidad ZFC y FC de la Figura 4-28 (b) o en el carácter plano de la susceptibilidad a altas temperaturas. Tales fases minoritarias contaminantes son difíciles de controlar o eliminar; están muy por debajo del límite de detección de nuestra espectroscopia Mössbauer o técnicas de difracción de rayos X, por lo tanto, se verificó que su presencia no influye en las conclusiones alcanzadas en este trabajo.

Generalmente, al disminuir la temperatura, el tipo de comportamiento electrónico activado térmicamente queda descrito por la Ecuación 51, el proceso VRH se ralentiza como efecto térmico. El ordenamiento magnético se realiza en T_{MO} mientras que el ordenamiento de cargas en T_{CO} [80]. Se considera que todas las muestras $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ presentan estas transiciones T_{MO} y T_{CO} y que $T_{CO} < T_{MO}$.



Ecuación 51

En los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, el calor específico (Figura 4-34) de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sugiere que el evento magnético acontece aproximadamente en $T_{MO}^C \approx 146-160$ K, las resistividades (ver Figura 4-15, Figura 4-18, Figura 4-37 y Figura 4-38) sugieren dos eventos $T_{MO}^{\rho} \approx 120-144$ K y $T_{CO}^{\rho} \leq 103$ K mientras que la susceptibilidad magnética (ver Figura 4-28 y Figura 4-29), $T_{MO}^{\chi} = 161$ K (manifestado como un cambio de pendiente menos pronunciada). La distribución observada en T_{MO} y T_{CO} se atribuye a las características de la muestra (por ejemplo, la falta de homogeneidad en x o δ).

Los estudios de difracción de neutrones en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.8}$ revelaron $T_{MO} \sim 188$ K [9], que, aunque mayor, no está lejos de la T determinada por magnetización. Por encima de T_{MO} , el estado paramagnético se manifiesta en la espectroscopia de Mössbauer [1, 6, 60, 53, 83] como un doblete asimétrico indicativo de un corto tiempo de relajación magnética (ver Figura 4-32). Para la resistividad, una velocidad tan rápida se manifiesta como una contribución de dispersión paramagnética independiente de la temperatura superpuesta a un comportamiento de tipo semiconductor. Por otro lado, la curva de susceptibilidad de la Figura 4-28(b), muestra un comportamiento similar al de Curie-Weiss con $\mu_{eff}(300\text{ K}) \sim 6 \mu_B$ por fórmula unitaria.

Debajo de T_{MO} , la espectroscopia Mössbauer [1, 6, 60, 53, 83] revela un espectro dividido antiferromagnético (posiblemente los subespectros son de Fe^{3+} y Fe^{5+}). De manera similar, los difractogramas de neutrones de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($0.59 < \delta < 0.80$) revelaron el modo $Immm$ a 10 K con $1.28 < \mu(10\text{ K}) < 1.68 \mu_B$ y este $\mu(10\text{ K})$ disminuye al aumentar el contenido de oxígeno [9]. La Figura 4-27 indica que todos los $\mu_{sat}(2.5\text{ K}, \delta, x)$ están dentro del límite inferior de los evaluados por difracción de neutrones [42, 90]. Vale la pena recordar que la espectroscopia de Mössbauer en $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ confirmó la reducción en el momento electrónico (campo hiperfino) cuando se aumenta el oxígeno [53]. De igual manera, las medidas a temperatura ambiente, muestran un aumento del carácter antiferromagnético en relación con la disminución del contenido del ión alcalino Ba^{2+} (ver Figura 4-32).

En los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, las curvas resistivas (ver Figs. 4-24 – 4-26) sugieren dos eventos: uno magnético con $130 < T_{MO}^{\rho} < 260$ K y uno asociado a ordenamiento de cargas en $130 < T_{CO}^{\rho} < 235$ K mientras que la susceptibilidad magnética (ver Figura 4-29 (c)) muestra que el evento ocurre a $130 < T_{MO}^{\chi} < 235$ K (manifestado como un cambio de pendiente menos espectacular). La distribución observada en T_{MO} y T_{CO} se atribuye a las características de la muestra (por ejemplo, la falta de homogeneidad en x o δ y la coexistencia de fases estructurales).

Los estudios de difracción de neutrones en $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ revelaron un momento efectivo $\mu_{eff}(300\text{ K}) = 2.3 \mu_B$ [91], que, aunque menor, no está lejos del momento $\mu_{eff}(300\text{ K}) = 4 \mu_B$ del Fe^x en $\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$, una posible causa de esta variación es el contenido de oxígeno.

Como efecto de la temperatura se observa una reducción de 3.8 a $0.9 \mu_B$ dentro del rango $11 < T < 700$ K [92]. Medidas de espectroscopia Mössbauer muestran a temperatura ambiente la coexistencia de diferentes especies de Fe (Fe^{3+}/Fe^{4+}) [12]. El evento resistivo que se observa a bajas temperaturas fue identificado como un proceso de desproporción de cargas balanceado mediante la ecuación: $2Fe^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ [18, 28, 21]. Por otro lado, las curvas de susceptibilidad de la Figura 4-29(c), muestran un comportamiento similar al de Curie-Weiss con $\mu_{eff}(300 \text{ K}) \sim 4-7.5 \mu_B$ y la temperatura T_{MO}^X coincide con un cambio en la curva ($LaCa_2Fe_3O_{8+\delta}$: separación de FC-ZFC, $La_{1.5}Ca_{1.5}Fe_3O_{8+\delta}$: máximo local y $La_2CaFe_3O_{8+\delta}$: mínimo local). Al identificarse median DRX que $La_{1+x}Ca_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ es un sistema que consta de dos fases; se asume que el hierro posee un estado de valencia intermedio: que aumenta gradualmente de Fe^{3+} a Fe^{4+} al aumentar Ca^{2+} , además, se encontró que el momento magnético efectivo del hierro puede aproximarse mediante la ecuación $\mu_{eff} = \left((1-x)\mu_{La^{3+}}^2 + x\mu_{Ca^{2+}}^2 + (1-t)\mu_{Fe^{3+}}^2 + t\mu_{Fe^{4+}}^2 \right)^{1/2}$ [15].

En los sistemas $La_{1+x}Sr_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$, las curvas de resistividad (ver Figs. 4-21 – 4-23) sugieren dos eventos $T_{MO}^p \approx 150-190$ K y $T_{CO}^p \leq 105-145$ K mientras que las curvas de susceptibilidad magnética (ver Figura 4-29 (b)), $T_{MO}^X = 140-190$ K (manifestado como un cambio de pendiente menos pronunciado, un máximo o mínimo local). La distribución observada en T_{MO} y T_{CO} se atribuye a las características propias de cada composición.

Estudios de difracción de neutrones en la serie $La_{1+x}Sr_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$, revelaron un evento magnético acompañado de un ordenamiento de cargas $T_{CO} = T_{MO} \sim 190$ K para $LaSr_2Fe_3O_{8+\delta}$ [44, 42, 93], esta temperatura de ordenamiento no está lejos de la T determinada en este proyecto. Por encima de T_{MO} , el estado paramagnético se manifiesta en la espectroscopia Mössbauer como un singlete simétrico (ver Figura 4-33) para La: Sr: 1:2, sin embargo, para las otras composiciones se observa un carácter magnético mediante sextetos asimétricos [83, 80, 43, 94]. Por otro lado, la curva de susceptibilidad de la Figura 4-28 (b), muestra un comportamiento similar al de Curie-Weiss con $\mu_{eff}(300 \text{ K}) < 12.7 \mu_B$.

Debajo de T_{MO} , la espectroscopia Mössbauer revela un espectro dividido antiferromagnético (posiblemente los subespectros son de Fe^{3+} , Fe^{4+} y Fe^{5+}) [83, 94]. De manera similar, los difractogramas de neutrones de $La_{1+x}Sr_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ ($x < 0.7$) revelaron el modo *Imma* del tipo pseudo cúbico [93]. Vale la pena recordar que la espectroscopia de Mössbauer en $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ confirmó la presencia de Fe^{3+} y Fe^{5+} con carácter itinerante a bajas temperaturas [43]. De igual manera, las medidas a temperatura ambiente, muestran un aumento del carácter antiferromagnético en relación a la disminución del contenido del ión alcalino Sr^{2+} (ver Figura 4-33 en la que se observa la transición del estado paramagnético al antiferromagnético entre $LaSr_2Fe_3O_{8+\delta}$ y $La_{1.5}Sr_{1.5}Fe_3O_{8+\delta}$).

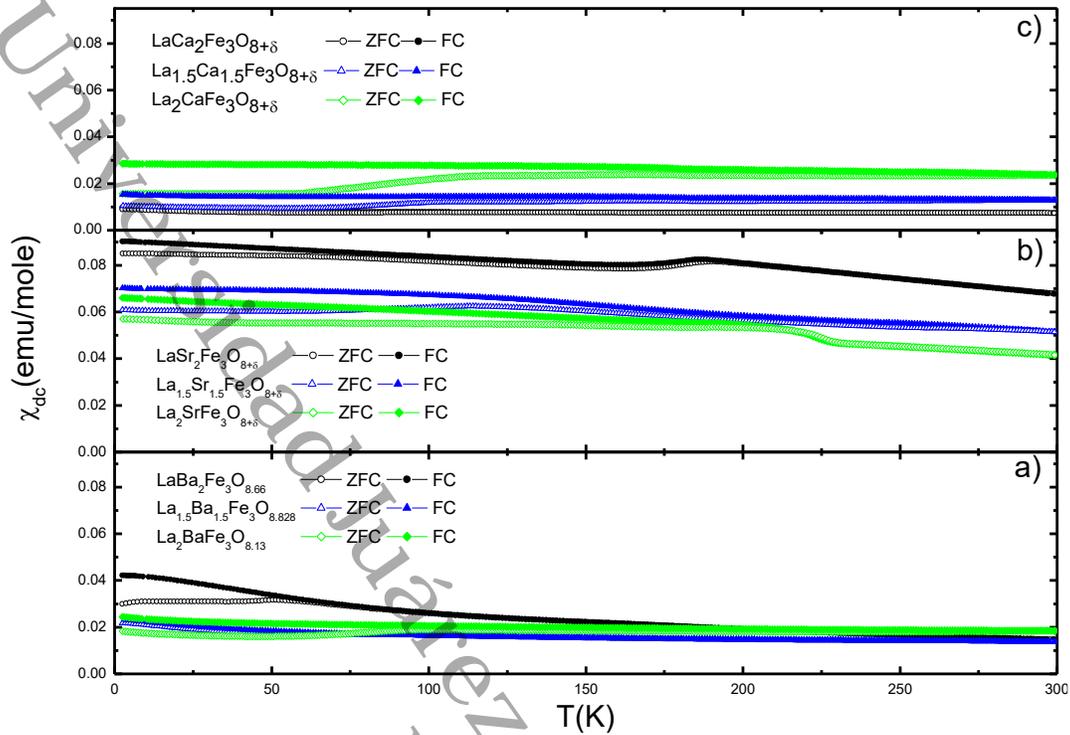


Figura 4-29 Evolución térmica de la susceptibilidad magnética de a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

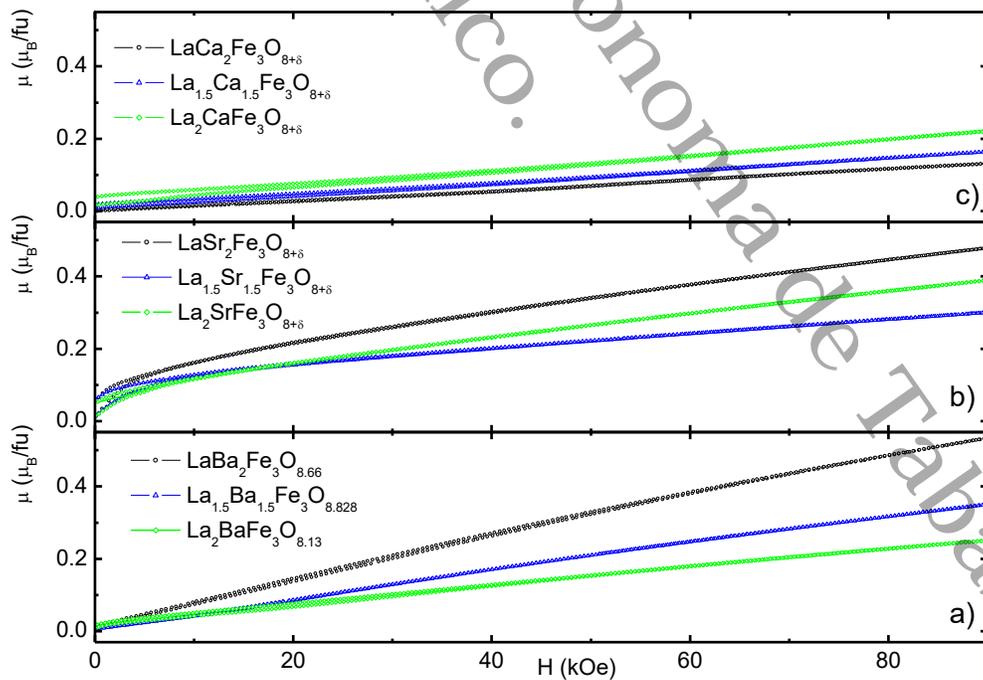


Figura 4-30 Comportamiento del momento magnético como función del campo magnético a $T = 2.5 \text{ K}$ para: a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

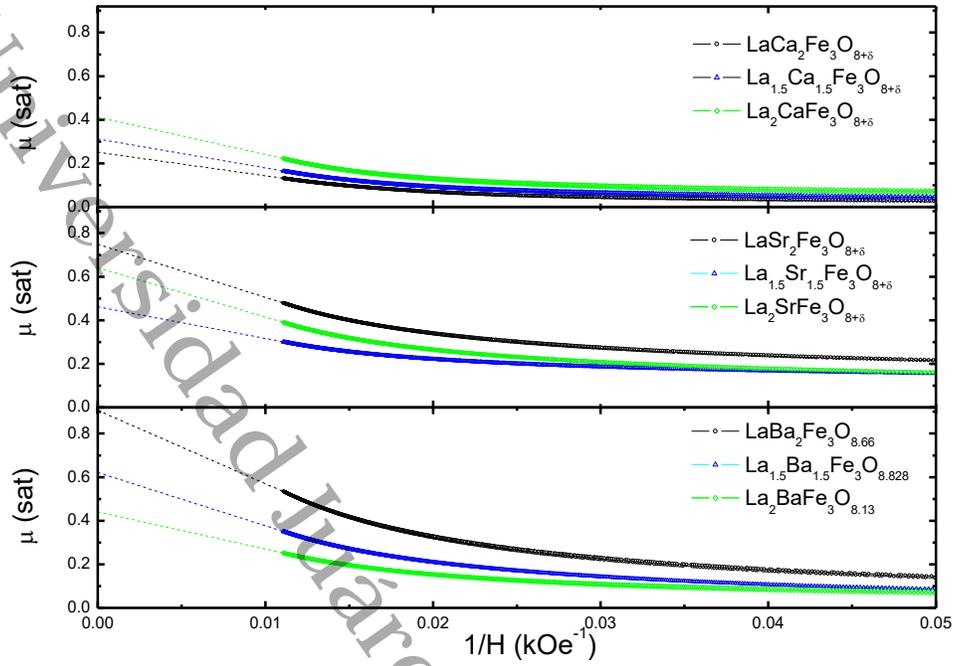


Figura 4-31 Extrapolación del momento magnético en función del inverso del campo magnético aplicado para las perovskitas: a) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, b) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y c) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

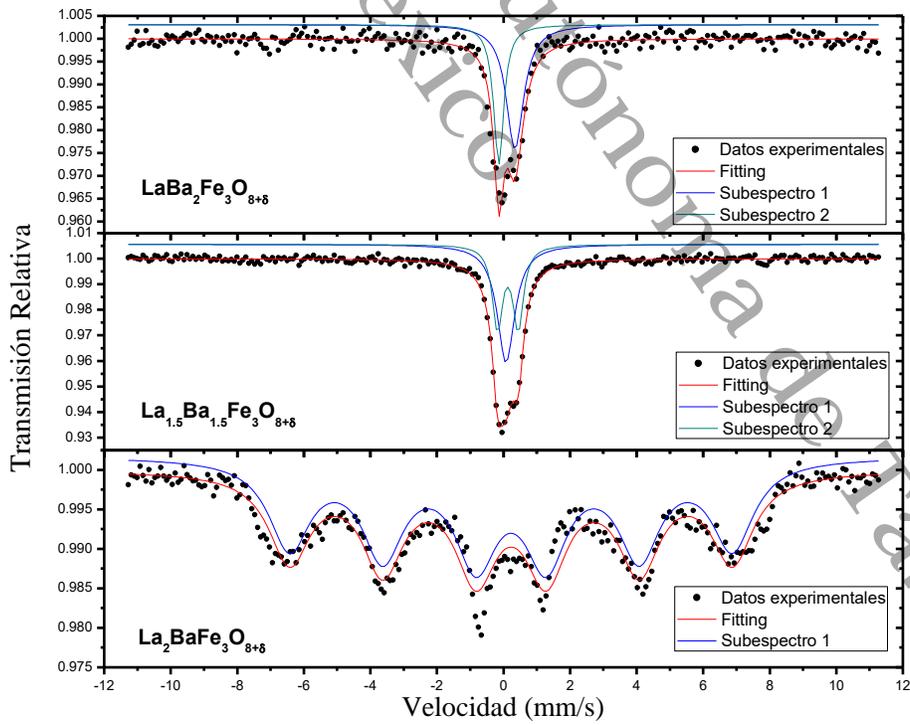


Figura 4-32 Espectros Mössbauer para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Tabla 4-8 Valores μ_{sat} , μ_{eff} y $-\theta_N$ de para los compuestos $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Compuesto	Fe^{4+} (%)	μ_{sat} (μ_B)	$\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})$ (μ_B)	$\mu_{\text{eff}}(2.5\text{ K})$ (μ_B)	$-\theta_N$ (K)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$	38	0.54(1)	6.31(1)	0.79(3)	279(7)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$	44	0.93(1)	6.33(5)	1.32(2)	108(2)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.78}$	52	0.74(1)	3.63(5)	0.97(5)	264(3)
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$	40.66	0.16(1)	1.21(2)	0.13(4)	640(35)
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$	45.33	0.009(1)	1.53(3)	0.17(4)	543(10)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$	44	0.906(1)	5.94(1)	0.77(3)	130(1)
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.828}$	38.53	0.621(1)	5.72(1)	0.66(1)	453(1)
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8.13}$	-24.62	0.44(1)	6.67(1)	0.60(1)	1750(1)
$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.25(1)	4.20(1)	0.42(1)	5819(7)
$\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.31(1)	5.58(1)	0.47(2)	-1740(2)
$\text{La}_2\text{CaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.41(1)	7.55(1)	0.56(1)	-2937(6)
$\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.75(1)	12.74(2)	1.33(1)	270(1)
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.46(1)	11.10(1)	1.10(1)	712(2)
$\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	-	0.64(1)	9.99(1)	1.10(1)	257(1)

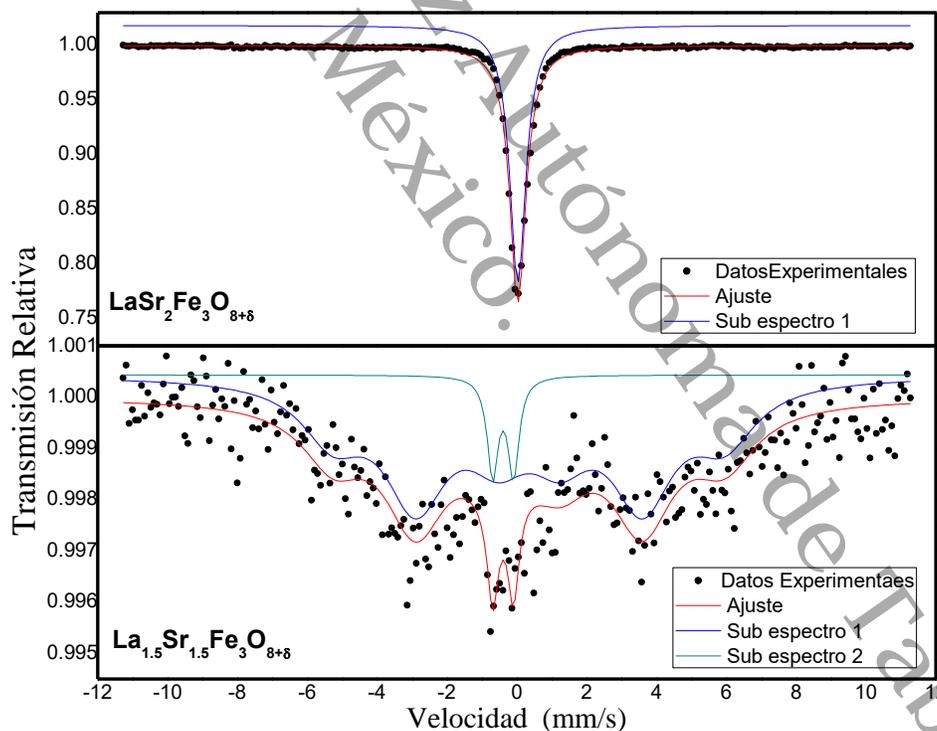


Figura 4-33 Espectros Mössbauer para los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

4.5. Calor específico

El principal interés en esta medición es investigar la naturaleza de la transición observada en las curvas resistivas de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, la región de la medición de calor específico se limitó al intervalo de temperatura, $77 < T < 190$ K, para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Cabe mencionar que se requiere de la medición de más muestras y cubrir un rango de temperatura mayor, sin embargo, la medición que se presenta en la Figura 4-34 puede ser considerada como representativa para las otras muestras, así como la reportada para $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [40].

Empleando el equipo PPMS se llevó a cabo la medición del calor específico molar de la muestra representativa $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ el gráfico resultante y su análisis se presentan a continuación.

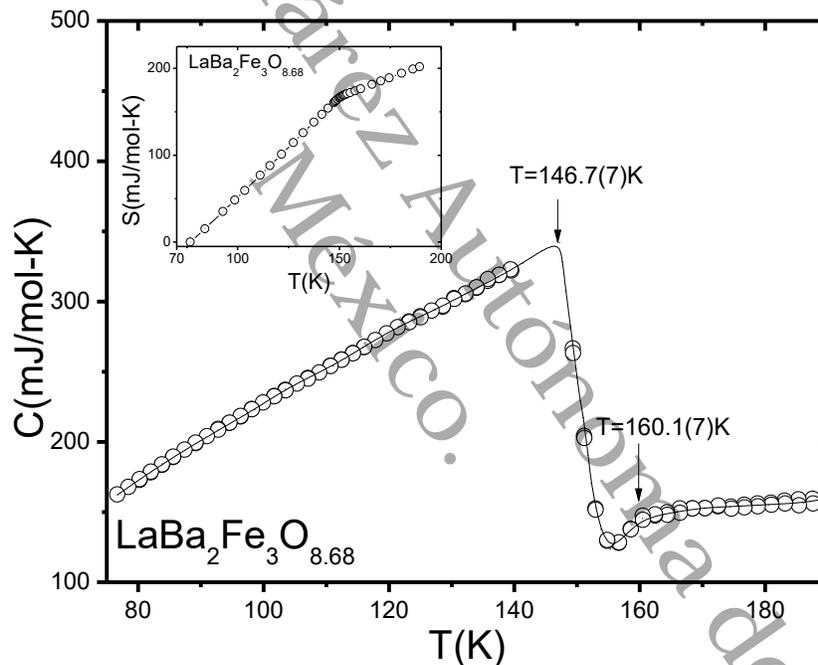


Figura 4-34 Curva de Calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ dentro del rango $77 < T < 190$ K, mostrando el evento térmico T_{MO} . En el recuadro: la evolución térmica de la entropía calculada del panel principal (Ecuación 35). Cabe mencionar que ningún evento, indica el ordenamiento de cargas T_{CO} , este es evidente a temperatura más baja.

La representación de $C(T)$ se encuentra en la Figura 4-34, en la que se puede asegurar que la misma anomalía observada en la curva de resistividad se reproduce en esta curva de calor específico. El posible carácter de este evento puede ser: *i*) magnético, *ii*) electrónico o *iii*) estructural. Una revisión de la respuesta magnética de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ en la Figura 4-28 indica un cambio de pendiente en $\chi(T)$ alrededor de T_{MO} , esto sugiere que la naturaleza de la transición puede ser de carácter magnético (también, puede verse acompañada por un

ordenamiento electrónico débil). En esta etapa de la investigación, se asume que, no es probable que la transición sea debida a una transformación estructural del cristal (en base a los resultados obtenidos en la difracción de rayos X a bajas temperaturas Figura 4-3).

Lo anterior se infiere del comportamiento del calor específico en este intervalo de temperatura, que pueden provenir de las contribuciones electrónica, magnética y vibracional. La contribución electrónica es del tipo Sommerfeld γT y se espera que su intensidad sea débil comparada con las otras contribuciones. Por otro lado, se descarta la posibilidad de una transición estructural debido a que los DRX a 15 K muestran estabilidad estructural. De acuerdo con estos hechos, la contribución magnética sería la más fuerte en esta región en el gráfico de calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Además, se asume que no hay contribución de otra índole (campo cristalino). Finalmente, vale la pena agregar la curva de entropía la cual muestra un comportamiento característico, debido a que la entropía disminuye a la par con la T , indicando un mayor orden cristalino y una disminución en las vibraciones térmicas de la red (Figura 4-34).

En la siguiente sección se continúa con la caracterización física de la muestra representativa, $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, presentando las principales medidas en función de la presión.

4.6. Estudios de presión externa aplicada

Una de las principales variables externas de las que se hace uso para comprender la interacción electrónica es la presión, por lo que se realizaron estudios bajo efecto de esta variable para determinar el comportamiento estructural e identificar la correlación entre las propiedades resistivas y magnéticas.

4.6.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para la muestra representativa $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.59}$ a diferentes presiones pueden observarse en la Figura 4-35. Es evidente que la estructura cúbica se mantiene con grupo espacial $Pm3m$ dentro del rango de presión $9 < P < 20$ kbar ($0.9 < P < 2$ GPa). El análisis de los difractogramas permite decir que el parámetro de red a disminuye monótonamente conforme aumenta la presión (Figura 4-36).

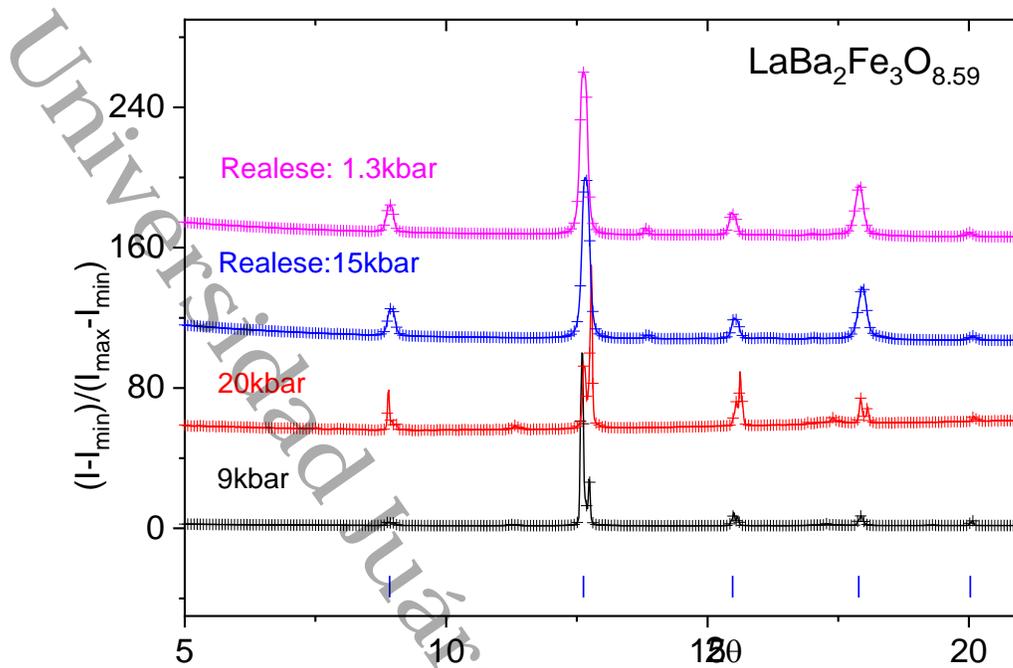


Figura 4-35 Difractogramas de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.59}$ como función de la presión a temperatura ambiente ($9 < P < 20$ kbar) (Realse denota que la medida se realizó durante la liberación de la presión aplicada).

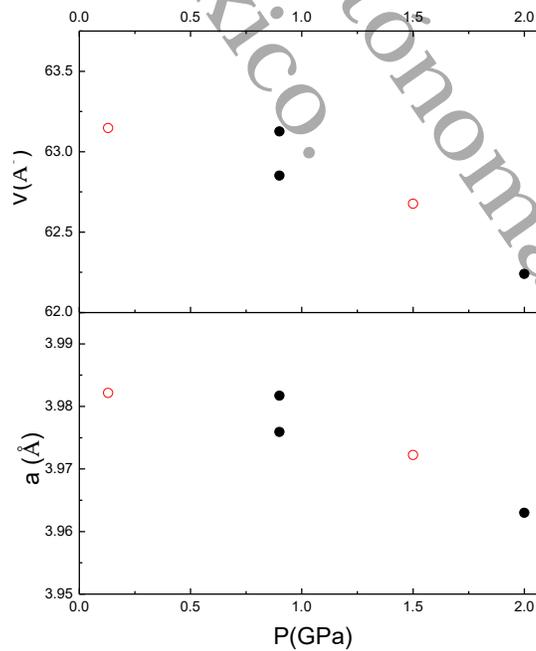


Figura 4-36 Evolución bórica del parámetro de red a (símbolo negro: incrementando la presión, símbolo abierto rojo: en descompresión).

4.6.2. Curvas de Resistividad

Las primeras medidas de transporte electrónico influenciadas por presión externa para esta serie de perovskitas base Fe, $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, se muestran en la Figura 4-37 y Figura 4-38.

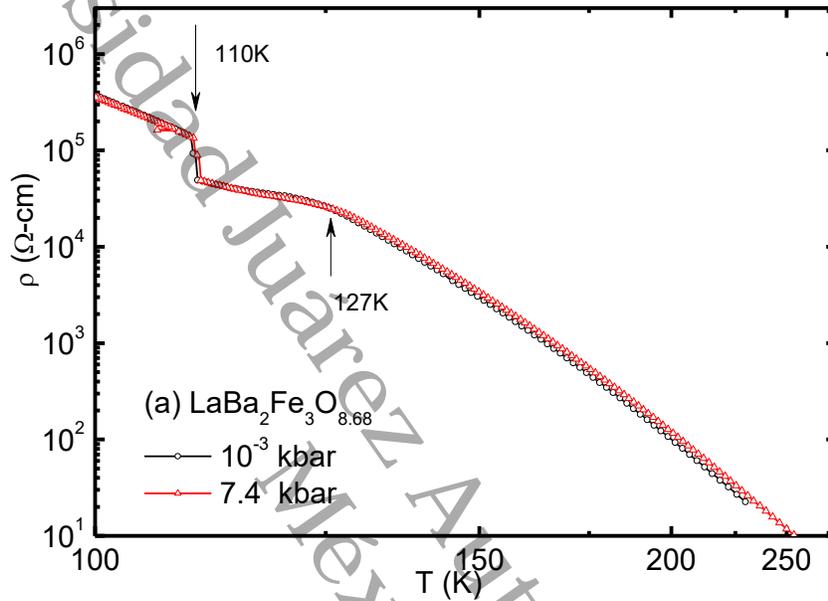


Figura 4-37 Curva resistiva $\rho(T, P)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ entre $10^{-3} < P < 7.4$ kbar ($P < 0.74$ GPa)

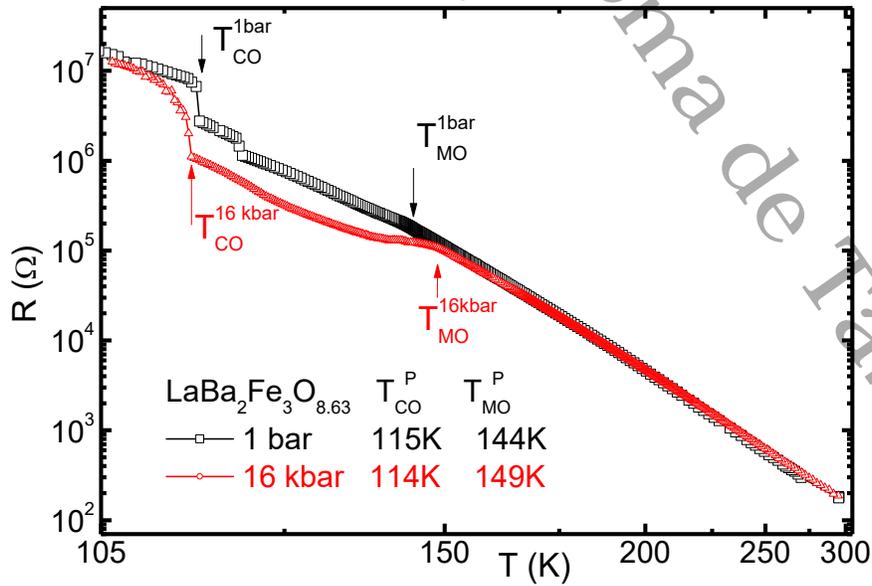


Figura 4-38 Curva resistiva $R(T, P)$ de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.63}$ entre $10^{-3} < P < 16$ kbar ($P < 1.6$ GPa)

Debido a la forma geométrica irregular de la muestra $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.63}$, las curvas se presentan en unidades de resistencia.

Estudios de estructura cristalina dependientes de la presión (ver Figura 4-35) sugieren que, aunque la celda se contrae como efecto de la presión, la fase cubica de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es estable durante el ciclo de aplicación de presión. Las medidas de resistividad fueron realizadas dentro de la misma región de presión ρ ($105 \leq T \leq 300$ K, $P \leq 16$ kbar). Como evidencia puede verse en la Figura 4-37 que hasta 7.4 kbar (0.74 GPa) no se observan modificaciones en el comportamiento electrónico. Al incrementar la presión, es evidente el cambio en la Figura 4-38, donde la región descrita por el proceso de salto rápido $T_{MO}^P \leq T \leq 300$ K es fuertemente influenciado por la presión $P \leq 1.6$ GPa.: las distancias y la superposición entre los orbitales bien separados de Fe^{3+} , Fe^{4+} y Fe^{5+} no son influenciados por la presión. En contraste, existe una notable reducción de la resistividad dentro de la región $T < T_{MO}^P$. De hecho, a 16 kbar de presión la T_{MO}^P incrementa; de forma similar al caso de CaFeO_3 pero opuesto al de $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [51]. Además, la evolución térmica de ρ ($T_{CO}^P < T < T_{MO}^P$) muestra una reducción, así como algunos pasos adicionales e histéresis o efectos no hidrostáticos (no se muestra). Los dos últimos efectos pueden estar relacionados con la influencia inducida por la presión en los dominios estructurales o magnéticos. La manifestación de dicho efecto de histéresis térmica y bórica hizo que fuera extremadamente difícil analizar la influencia de la presión, por lo que es necesario realizar más estudios. Con esta finalidad en la siguiente sección se muestran las medidas magnéticas en función de la presión.

4.6.3. Mediciones de Magnetización

La curva de susceptibilidad magnética normalizada a 300 K, χ/χ_{300} ($2.5 < T < 300$ K, $10^{-3} < P < 9.8$ kbar), para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$ se muestra en la Figura 4-39. Se observa que la presión externa por debajo de 9.8 kbar (0.98 GPa) no modifica el comportamiento magnético en la región $T > T_{MO}$, al igual que en el caso de la resistividad. Es importante mencionar que, para $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ no se observan cambios alrededor de la región del evento magnético ($T_{CD} = T_{MO}$) a presiones menores de 1 GPa [10]. Por lo que, se infiere que es necesario aplicar presiones por encima de estos valores, esto comparando con los fenómenos reportados para LaFeO_3 : i) transición de fases estructurales de primero y segundo orden y ii) una disminución de la especie magnética en la región $30 < P < 50$ GPa [47, 95] (región sin carácter hidrostático).

El comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de la presión aplicada externa es similar comparada con el efecto de la sustitución iónica de Ba^{2+} por

La³⁺ (ver Figura 4-29 (a) y Figura 4-39). Se identificó una disminución del orden de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas al incrementar el contenido de La³⁺, teniendo como causa principal la reducción del radio efectivo ($r_{La^{3+}} < r_{Ba^{2+}}$) en la estructura cristalina, acompañada por una contracción térmica identificada mediante el análisis de los rayos X a 15 K. Como efecto de la presión externa, se observó un pequeño incremento en el orden de magnitud entre la región comprendida entre $10^{-3} < P < 4.8$ kbar; sin embargo; el orden disminuye por debajo del valor inicial conforme incrementa la presión a partir de $P > 4.8$ kbar.

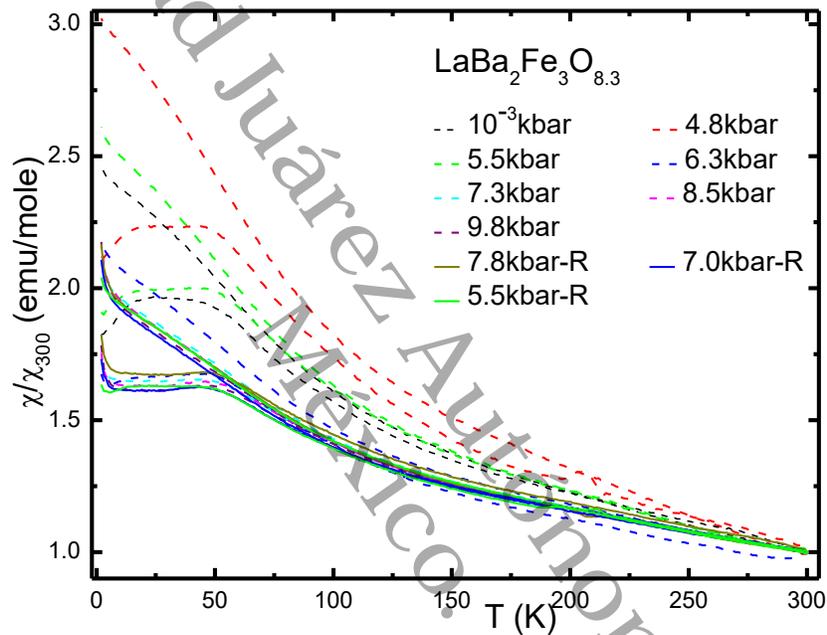


Figura 4-39 Curva de susceptibilidad magnética, χ/χ_{300} ($2.5 < T < 300$ K, $10^{-3} < P < 9.8$ kbar) de LaBa₂Fe₃O_{8.3}. (R indica que la medida fue realizada durante el proceso de descompresión).

5. Conclusiones

Este proyecto de tesis se desarrolló en las instalaciones de la División Académica de Ciencias Básicas (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco) y en el Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro (Brasil). Los resultados obtenidos y sus análisis pueden ser expresados de la siguiente manera en acuerdo con los objetivos propuestos:

- A través del método de reacción en estado sólido fue posible sintetizar muestras policristalinas de las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$; $T = \text{Ba, Ca, Sr}$). La estructura cristalina determinada por DRX y analizada por el método de Rietveld permitieron concluir que: *i*) $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ presenta un arreglo cúbico ($Pm\bar{3}m$) en todas sus composiciones, *ii*) $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ muestra un sistema multifases que va de ortorrómbica a trigonal conforme disminuye el contenido de Ca^{2+} ($Pmma \rightarrow R\bar{3}c$) y *iii*) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ exhibe una estructura única para cada composición, siendo cúbica para $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y trigonal para $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y $\text{La}_2\text{SrFe}_3\text{O}_{8+\delta}$. En función de la temperatura, la mayoría de los sistemas presentan estabilidad estructural, manteniendo la fase principal, a excepción de $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ pasando de ortorrómbica a trigonal.
- Las curvas de resistividad eléctrica dependientes de la temperatura pudieron ser descritas en tres regiones teniendo como referencia dos eventos térmicos: la primera, a bajas temperaturas asociado con un ordenamiento de cargas T_{CO} y la segunda, a un evento magnético T_{MO} . Las regiones identificadas se describen como: *i*) $T < T_{CO}$ región clásica del tipo aislante, *ii*) $T_{CO} < T < T_{MO}$ descrita por el mecanismo VRH de Mott seguida de *iii*) la región $T > T_{MO}$ del tipo Arrhenius. Es importante mencionar que, la composición $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, muestra que al incrementar el contenido de oxígeno el evento magnético es desplazado a temperaturas menores acompañado de una disminución en la resistividad, es decir, favoreciendo el mecanismo de transferencia de carga $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}$. El comportamiento antes mencionado también se identificó al disminuir el contenido del ión alcalino T^{2+} ($T = \text{Ba, Ca y Sr}$), reduciéndose la resistividad aproximadamente en 3 órdenes de magnitud. Cabe mencionar que, un estado metálico no convencional solo fue observado en $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a bajas temperaturas.
- La extrapolación lineal de $1/H \rightarrow 0$ de las curvas $M(1/H)$ a 2.5 K y las curvas de susceptibilidad $\chi(T)$ dan cuenta que de que todos los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T = \text{Ba, Ca y Sr}$) poseen un carácter antiferromagnético que disminuye al aumentar la especie magnética Fe^{4+} , como se observó en ambos conjuntos de muestras de

$\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ para la muestra $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$, donde los valores $\mu_{\text{sat}}(\delta = 0.13) = 0.44(1) \mu_B$ y $\mu_{\text{sat}}(\delta = 1.18) = 0.009(1) \mu_B$.

- El μ_{eff} del Fe, obtenido de las curvas $M(T)$ de los sistemas $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T = \text{Ba, Ca y Sr}$) disminuye como efecto del incremento del radio iónico del catión sustituyente ($r_{\text{Ca}} < r_{\text{Sr}} < r_{\text{Ba}}$), es decir, se obtuvieron los valores más bajos por átomo de Fe para las perovskitas $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, siendo el $\mu_{\text{eff}} < 1 \mu_B$ que es mucho menor comparado con el momento efectivo de los iones aislados Fe^{3+} ($5.7-6 \mu_B$) y Fe^{4+} ($4.5 \mu_B$).
- La evolución térmica del calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ confirman que, la parte dominante en el rango de los eventos térmicos, $77 < T < 190$ K, es la magnética.
- El efecto de la presión externa aplicada sobre la estructura cristalina del sistema $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ se ve reflejado en una reducción monótona del parámetro de red conforme aumenta la presión, no observándose transiciones estructurales hasta $P < 2$ GPa.
- Las curvas resistivas en función de la temperatura y presión hidrostática ($P < 2$ GPa) permitieron identificar, que la región comprendida entre los dos eventos térmicos sufre una disminución, concluyéndose que es favorecido el mecanismo de transporte electrónico del tipo VRH de Mott ($\text{Fe}^{3+} \overset{e^-}{\leftrightarrow} \text{Fe}^{4+}$) sin afectar considerablemente las temperaturas T_{CO} y T_{MO} .
- Las curvas de susceptibilidad magnética a diferentes presiones ($P < 1$ GPa) exhiben un carácter AFM y no muestran un cambio importante alrededor de la región del evento magnético T_{MO} , en concordancia con lo que se observó en la curva resistiva a 7.4 kbar (0.74 GPa).

En conclusión, los resultados muestran que los objetivos secundarios fueron cubiertos en este trabajo. Se aborda la estabilidad estructural de las perovskitas con el análisis de DRX a temperatura ambiente, a bajas temperaturas y alta presión hidrostática, al igual que las propiedades electrónicas (resistividad) y magnéticas (magnetización), identificándose la influencia de la ruta de síntesis, dopaje y presión externa aplicada.

Bibliografía

- [1] T. Gibb y M. Matsuo, «A Study of the Oxygen-Deficient Perovskite $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-y}$ by Mössbauer Spectroscopy,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 81, pp. 83-95, 1989.
- [2] M. Parras, M. Vallet-Regi y J. M. Gonzalez-Calbet, «Electron Microscopy and Diffraction of Barium-Lanthanum Ferrites: $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$,» *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 110-116, 1988.
- [3] J. González-Calbet, M. Vallet-Regi y M. Alario-Franco, «Structural intergrowths in the calcium lanthanum ferrites: $CaxLa_{1-x}FeO_{3-y}$ ($2/3 < x < 1$),» *Materials Research Bulletin*, vol. 18, pp. 285-292,, 1983.
- [4] L. Sun, Q. Hongwei, W. Kaiying y Z. Ming, «Structure and electrical properties of nanocrystalline $La_{1-x}Ba_xFeO_3$ for gas sensing application,» *Materials Chemistry and Physics*, pp. 305-308, 2011.
- [5] A. Ecija, K. Vidal, A. Larrañaga, A. Martínez-Amesti, L. Orteha-San-Martín y M. I. Arriortua, «Characterization of $Ln_{0.5}M_{0.5}FeO_{3-d}$ ($Ln=La, Nd, Sm$; $M=Ba, Sr$) perovskites as SOFC cathodes,» *Solid State Ionics*, vol. 201, pp. 35-41, 2011.
- [6] A. Elzubair y M. El Massalami, «Thermally activated electronic hopping and oxygen nonstoichiometry in the Perovskite $LaBa_2Fe_3O_x$,» *Physica B*, vol. 225, pp. 53-62, 1996.
- [7] H. Wang, C. Wang, J. Zhang, W. Su, J. Liu, M. Zhao, N. Yin, Y. Lv y L. Mei, «Influence of Sr substitution on thermoelectric properties of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ceramics,» *Current Applied Physics*, vol. 10, p. 866–870, 2010.
- [8] M. G. Masud, A. Ghosh, B. K. Chaudhuri, K. Hsiao y H. D. Yang, «Resistive transition, anomalous magnetocapacitance, and ferroelectric phenomena observed in charge ordered canted antiferromagnetic $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$ perovskite,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, nº 113719, 2011.
- [9] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, J. W. Lynn, N. Rosov, I. Natali Sora, V. L. Karen, A. D. Mighell y A. Santoro, «Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of $RBa_2Fe_3O_{8+w}$ Phases,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 136, pp. 21-33, 1998.
- [10] S. Zhang, S. Tan, L. Pi y Y. Zhang, «Strong correlation effects and new phase transition at high pressure–low temperature in $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$,» *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials*, vol. 322, p. 3381–3384, 2010.
- [11] P. Karen, «Chemistry and thermodynamics of the twin charge-ordering transitions in $\text{RBaFe}_2\text{O}_5+w$ series,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 281–292, 2004.
- [12] J.-C. Grenier, L. Fournès, M. Pouchard y P. Hagemuller, «Mossbauer resonance studies on the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-LaFeO}_3$ system,» *Materials Research Bulletin*, vol. 17, pp. 55-61, 1982.
- [13] E. K. Abdel-Khalek y H. M. Mohamed, «Synthesis, structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ prepared by the co-precipitation method,» *Hyperfine Interact*, vol. 222, p. S57–S67, 2013.
- [14] M. Ahmed, R. Seoudi y S. El-dek, «Spectroscopic and structural analysis of Ca substituted La orthoferrite,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 754, pp. 41-44, 2005.
- [15] M. Ahmed y S. El-Dek, «Extraordinary role of Ca^{2+} ions on the magnetization of LaFeO_3 orthoferrite,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 128, p. 30–33, 2006.
- [16] A. N. Nadeev, S. V. Tsybulya, E. Y. Gerasimov, N. A. Kulikovskaya y L. A. Isupova, «Structural features of the formation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) hetero valent solid solutions,» *Journal of Structural Chemistry*, vol. 51, nº 5, pp. 891-897, October 2010.
- [17] B. P. Barbero, J. Andrade Gamboa y L. E. Cadús, «Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 21-30, 2006.
- [18] J. Hudspeth, G. Stewart, A. Studer y D. Goossens, «Crystal and magnetic structures in Perovskite-related $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ ($x=0.2, 0.33$),» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, p. 1543–1547, 2011.
- [19] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, C. Campos, L. E. Cadús y B. P. Barbero, «Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides,» *Catalysis Today*, vol. 133–135, pp. 420-427, 2008.
- [20] C. Shi, H. Qin, M. Zhao, X. Wang, L. Li y J. Hu, «Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, p. 25–31, 2014.
- [21] S. Komornicki, L. Fournés y J.-C. Grenier, «Investigation of mixed valency ferrites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($0 < x < 0.50$) with the perovskites structure,» *Materials Research Bulletin*, vol. 16, pp. 967-973, 1981.
- [22] M.-H. Hung, M. Madhava Rao y D.-S. Tsai, «Microstructures and electrical properties of

- calcium substituted LaFeO₃ as SOFC cathode,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 101, p. 297–302, 2007.
- [23] G. Pecchi, M. Jiliberto, A. Buljan y J. Delgado, «Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO₃ perovskite,» *Solid State Ionics*, vol. 187, p. 27–32, 2011.
- [24] Y.-q. Liang, N.-f. Di y Z.-h. Cheng, «Mössbauer spectroscopy as a probe of magnetic states in La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-d} perovskite,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, p. 35–39, 2006.
- [25] O. Haas, U. F. Vogt, C. Soltmann, A. Braun, W.-S. Yoon, X. Yang y T. Graule, «The Fe K-edge X-ray absorption characteristics of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d} prepared by solid state reaction,» *Materials Research Bulletin*, vol. 44, p. 1397–1404, 2009.
- [26] O. Clemens, M. Kuhn y R. Haberkorn, «Synthesis and characterization of the La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d} system and the fluorinated phases La_{1-x}Sr_xFeO_{3-xF_x},» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, p. 2870–2876, 2011.
- [27] X. Cui, S. Li y X. Zhu, «Microstructure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xFeO₃ (x=0- 0.6) film by a screen-printing method,» *Materials Letters*, vol. 130, p. 267–270, 2014.
- [28] X. Li, H. Zhang, S. Li, Y. Xin y M. Zhao, «EPR spectra of nanocrystalline composite oxides La_{1-x}Sr_xFeO₃ with a perovskite structure,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 190, pp. 287–290, 1993.
- [29] X. Ying, «Charge order suppression in oxygen nonstoichiometric La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-δ},» *Solid State Communications*, vol. 169, pp. 20–23, 2013.
- [30] M. Patrakeev, J. Bahteeva, E. Mitberg, I. Leonidov, V. Kozhevnikov y K. Poeppelmeier, «Electron/hole and ion transport in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d},» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 172, pp. 219–231, 2003.
- [31] M. Mogi, Y. Inoue, M. Arai y Y. Koyama, «Features of structural phase transition in La_{1-x}Sr_xFeO₃,» *Physica C*, vol. 392–396, p. 295–299, 2003.
- [32] M. Arai, H. Shindo, T. Asada y Y. Koyama, «Crystallographic features of La_{1-x}Sr_xMO₃ with M = Cr and Fe in the vicinity of the R-3c/Pbnm phase boundary,» *Physica C*, vol. 378–381, p. 137–141, 2002.
- [33] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li y Z. Zhao, «La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, p. 1196–1205, 2014.

- [34] K. Iwasaki, T. Ito, M. Yoshino, T. Matsui, T. Nagasaki y Y. Arita, «Power factor of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 430, p. 297–301, 2007.
- [35] H. Zhou y J. Goodenough, «Electronic behavior of three oxygen non-stoichiometric $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ oxoperovskites,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 3679–3685, 2005.
- [36] S. Nasu, T. Kawakami, S. Kawasaki y M. Takano, «High-Pressure Mössbauer Spectroscopy of Perovskite Iron Oxides,» *Hyperfine Interactions*, vol. 144/145, p. 119–127, 2002.
- [37] M. C. Kim, S. J. Park, H. Haneda, J. Tanaka y S. Shirasaki, «High temperature electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$ ($x > 0.5$),» *Solid State Ionics*, vol. 40/41, pp. 239–243, 1990.
- [38] M. Patrakeev, I. Leonidov, V. Kozhevnikov y K. Poeppelmeier, «p-Type electron transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$ at high temperatures,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 921–927, 2005.
- [39] N. Ichikawa, M. Yamamoto, T. Terashima y M. Takano, «Non-linear conduction in the charge-disproportionated phase of $\text{La}_{1-3}\text{Sr}_{2-3}\text{FeO}_3$,» *Physica B*, vol. 329–333, p. 799–800, 2003.
- [40] K. Hui y Z. Changfei, «Charge ordering correlated ultrasonic anomalies in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, p. 805–808, 2009.
- [41] C. Chen, Z. Xu y X. Ying, *Solid State Communications*, vol. 228, p. 27–31, 2016.
- [42] P. D. Battle, T. C. Gibb y S. Nixon, «A Study of the Ordering of Oxygen Vacancies in the Nonstoichiometric Perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_{308+Y}$ by Mössbauer Spectroscopy and a Comparison with SrFeO_{3-y} ,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 79, pp. 75–85, 1989.
- [43] J. Wang, C. L. Lin y T. Mihalisin, «Magnetic and Thermodynamic properties of $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$,» *Journal of Applied Physics*, vol. 79, nº 6608, 1996.
- [44] V. P. S. Awana, S. X. Dou, I. Felner, I. Nowik, S. K. Malik, A. Mehta, R. Singh, A. V. Narlika y W. B. Yelon, «Structural and magnetic properties of $\text{RSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ ($R=\text{La}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{and Gd}$),» *Journal of Applied Physics*, vol. 83, nº 111, pp. 7312–7314, June 1998.
- [45] X. Wu, Y. Zuo, J. Li, C. Chen y W. Liu, «Low-frequency internal friction study of phase transitions in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, p. 432–435, 2008.
- [46] H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki y H. Koinuma, «In situ photoemission study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ epitaxial thin films,» *Journal of Electron*

- Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 144 –147, p. 877–880, 2005.
- [47] G. R. Hearne, M. P. Pasternak, R. D. Taylor y P. Lacorre, «Electronic structure and magnetic properties of LaFeO₃ at high pressure,» *Physical Review B*, vol. 51, nº 17, pp. 495-500, May 1995.
- [48] W. M. Xu, O. Naaman, G. K. Rozenberg, M. P. Pasternak y R. D. Taylor, «Pressure-induced breakdown of a correlated system: The progressive collapse of the Mott-Hubbard state in RFeO₃,» *Physical Review B*, vol. 64, nº 094411, pp. 1-9, 2001.
- [49] M. P. Pasternak, W. M. Xu, G. K. Rozenberg y R. D. Taylor, «Electronic, Magnetic and Structural Properties of the RFeO₃ Antiferromagnetic-Perovskites at Very High Pressures,» *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 718, 2002.
- [50] V. Kamara, K. Kandaswamy y V. Srinivasan, «High temperature superconductivity in orthorhombic LaBa₂Cu₃O_{7-d},» *Bulletin of Materials Science*, vol. 14, nº 2, pp. 189-193, April 1991.
- [51] T. Kawakami y S. Nasu, «High-pressure Mössbauer spectroscopy of perovskite high valence iron oxides under external magnetic field,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, p. S789–S793, 2005.
- [52] K. Pavel, E. Suard y F. Fauth, «Crystal Structure of Stoichiometric YBa₂Fe₃O₈,» *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 8170-8172, 2005.
- [53] J. Lindén, M. Lippmaa, P. Karen, A. Kjekshus y M. Karppinen, «A ⁵⁷Fe Mössbauer Study of the Cubic Perovskite-Type Phase LaBa₂Fe₃O_{8+w} (- 0.20 < w < 0.83),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 138, nº SC987757, pp. 87-97, 1998.
- [54] D. Pines, «Finding New Superconductors: The Spin-Fluctuation Gateway to High T_c and Possible Room Temperature Superconductivity,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, p. 13145–13153, 2013.
- [55] A. Bhalla, R. Guo y R. Roy, «The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology,» *Materials Research Innovations*, vol. 4, nº 3-26, 2000.
- [56] S. V. Bhatt, B. H. Soni y M. P. Deshpande, *Electrical Resistivity Studies on Metal Chalcogenide Semiconductors: At High Pressure and Low Temperature*, LAP Lambert Academic Publishing, 2016.
- [57] T. Guénault, *Statistical Physics*, Second ed., Springer, 2007.
- [58] S. Nakatsuji, V. Dobrosavljević, D. Tanasković, M. Minakata, H. Fukazawa y Y. Maeno,

- «Mechanism of Hopping Transport in Disordered Mott Insulators,» *Physical Review Letters*, vol. 93, nº 146401, 2004.
- [59] P. V. E. McIntock, D. J. Meredith y J. K. E. Wigmore, *Matter at low temperatures*, Springer, Ed., John Wiley & Sons Inc, 1984.
- [60] A. Elzubair, M. El Massalami y P. Domingues, «On the structure and magnetic properties of the series $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$),» *Physica B*, vol. 271, pp. 284-293, 1999.
- [61] S. Mukherjee, H. Sakata y B. K. Chaudhuri, «Metal-Insulator Transition in the Vacuum Deposited Amorphous $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ Films,» *Chinese Journal of Physics*, vol. 43, pp. 736-744, 2005.
- [62] C. J. O'Connor, *Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation*, S. J. Lippard, Ed., Academic Press, 2001.
- [63] F. Brescia, S. Mehlman, F. C. Pellegrini y S. Stambler, *Química*, Distrito Federal: Editorial Interamericana, 1977.
- [64] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté S. A., 2012.
- [65] O. Gunnarsson, «Band model for magnetism of transition metals in the spin-density-functional formalism,» *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 6, nº 4, pp. 587-606, 1976.
- [66] N. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976.
- [67] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction*, P. Mohn, Ed., Springer, 2003.
- [68] D. P. E. Dickson y F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.
- [69] R. Eisberg y R. Resnick, *Física Cuántica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, Editorial Limusa S.A. de C.V., 2009.
- [70] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer-Verlag, 2001.
- [71] C. Kittel, *Thermal Physics*, W. H. Freeman and Company, 2000.
- [72] Y. A. C. Cengel y M. A. Boles, *Termodinámica*, Sexta ed., D. F.: Mc Graw Hill, 2009.
- [73] J. Rodríguez-Carvajal, *An introduction to the program FullProf 2000*, 1st in process ed., CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex: Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
- [74] E. Clementyev, *Magnetic Measurements PPMS*, 2004.

- [75] «PPMS User's guide,» 2003. [En línea]. Available: <http://www.qdusa.com>.
- [76] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, N. Möri y G. Oomi, «High Pressure Apparatus for Magnetization Measurements,» *High Pressure Science and Technology*, vol. 7, pp. 1508-1510, 1998.
- [77] R. D. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,» *Acta Crystallographica*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [78] M. Chen, S. Paulson, V. Thangadurai y V. Birss, «Sr-rich chromium ferrites as symmetrical solid oxide fuel cell electrodes,» *Journal of Power Sources*, vol. 236, pp. 68-79, 2013.
- [79] E. García-González, M. Parras, J. M. González-Calbet y M. Vallet-Regí, «A HREM study on $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{FeO}_{3-y}$, $I:(0.10)$,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 124, pp. 278-286, 1996.
- [80] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi y Y. Takeda, «Valence state of the Fe ions in $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, pp. 75-84, 1981.
- [81] S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li y Y. Matsui, «Variation of charge-ordering transitions in $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (R=La, Pr, Nd, Sm, and Gd),» *Physical Review B*, vol. 60, pp. 10788--10795, 1999.
- [82] M. Imada, A. Fujimori y Y. Tokura, «Metal-insulator transitions,» *Reviews of Modern Physics*, vol. 70, pp. 1039--1263, 1998.
- [83] L. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, M. V. Patrakeev, E. V. Tsipis, A. P. Viskup, V. A. Kolotygin, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, E. A. Kiselev y J. C. Waerenborgh, «Oxygen Nonstoichiometry, Mixed Conductivity, and Mössbauer Spectra of $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{FeO}_{3-d}$ (Ln = La-Sm, A)=Sr, Ba): Effects of Cation Size,» *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 6457-6467, 2008.
- [84] P. Adler, A. Lebon, V. Damljanovic', C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin y B. Keimer, «Magnetoresistance effects in SrFeO_{3-d} : Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order,» *Physical Review B*, vol. 73, p. 094451, 2006.
- [85] J. B. Mackesney, R. C. Sherwood y J. F. Potter, «Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 43, p. 1907, 1965.
- [86] C. Solis, M. Rossell, G. Garcia, A. Figueras, G. V. Tendeloo y J. Santiso, «Microstructure and high temperature transport properties of high quality epitaxial SrFeO_{3-d} films,» *Solid State Ionics*, vol. 170, pp. 1996 - 1999, 2008.
- [87] J. C. Grenier, N. Ea y M. Pouchard, «Proprietes electriques et magnetiques desferrites oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$,» *Materials Research Bulletin*, vol. 19, pp. 1301-1309, 1984.

- [88] T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima y Y. Tokura, «Optical spectroscopy of charge-ordering transition in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$,» *Physical Review B*, vol. 58, nº 20, pp. R13 326-R13 329, November 1998.
- [89] A. Evdou, V. Zaspalis y L. Nalbandian, « $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas,» *Fuel*, vol. 89, p. 1265–1273, 2010.
- [90] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, J. Lynn, N. Rosov, I. N. Sora y A. Santoro, «Neutron powder diffraction study of nuclear and magnetic structures of oxidized and reduced $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 174, pp. 87-95, 2003.
- [91] A. Dogra, V. P. S. A. Neeraj Kumar, S. Rayaprol, S. D. K. a. V. Siruguri y H. Kishan, «Neutron diffraction and magnetization study of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$,» *Journal of Applied Physics*, vol. 109, nº 7, p. 07E132, 2011.
- [92] D. Goossens, L. Henderson, S. Trevena, J. Hudspeth, M. Avdeev y J. Hester, «The crystal and magnetic structures of $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3-x\text{M}_x\text{O}_8$ (M=Al, Ga, In),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 196, pp. 238-242, 2012.
- [93] O. Clemens, F. J. Berry, A. J. Wright, K. S. Knight, J. Perez-Mato, J. Igartua y P. R. Slater, «A neutron diffraction study and mode analysis of compounds of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-xF_x}$ ($x=1, 0.8, 0.5, 0.2$) and an investigation of their magnetic properties,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 206, p. 158–169, 2013.
- [94] S. E. Dann, D. B. Currie, M. T. Weller, M. F. Thomas y A. D. Al-Rawwas, «The effect of oxygen non stoichiometry on phase relations and the structure of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$ ($0 < x < 1, 0 < d < 0.5$),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 109, pp. 134-144, 1994.
- [95] M. Etter, M. Müller, M. Hanfland y R. E. Dinnebier, «High-pressure phase transitions in the rare-earth orthoferrite LaFeO_3 ,» *Acta Crystallographica*, vol. B70, p. 452–458, 2014.
- [96] A. T. Nguyen, M. V. Knurova, T. M. Nguyen, V. O. Mittova y I. Y. Mittova, «Synthesis and the study of magnetic characteristics of nano $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ by co-precipitation method,» *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, vol. 5, p. 692–702, 2014.

Apéndice 1 Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en sólidos (monocristalinos o policristalinos) se basa en la dispersión elástica de los rayos X inducida por los elementos que constituyen el sólido cristalino. Los rayos X empleados tienen longitud de onda (λ) de magnitud semejante al radio atómico por lo que los electrones que rodean los átomos difractan el haz de rayos X. Ocurrida dicha interacción el haz emergente contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su trayectoria, así como la distancia interplanar d a través de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 52

Los cristales, por su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Una representación de dicha interacción se puede ver en la Figura 0-1.

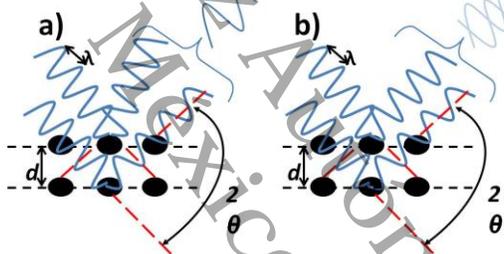


Figura 0-1 Esquema de la Ley de Bragg, donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos atómicos. Se presenta en el inciso a) la interferencia constructiva y b) la interferencia destructiva

En todas las mediciones de rayos X, las muestras fueron pulverizadas en fresco para su análisis. El polvo tamizado se colocó en un porta muestra favoreciendo una superficie plana y homogénea. La longitud de onda de los rayos X empleados para mediciones a temperatura ambiente (15 K) fue de $\lambda_{Cu}=1.541 \text{ \AA}$, con un intervalo de barrido de $\theta_i=5^\circ$ a $\theta_f=90^\circ$, size step: 0.05° , time step: 1 s (10 s), 30 kV (40 kV) y 10 mA (40 mA) con 8 rot/min (sin rotaciones) del porta muestra. De igual manera, se realizaron mediciones de DRX como función de la presión en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) donde se utilizó una celda de yunque de diamantes usando radiación con longitud de onda $\lambda=0.6199 \text{ \AA}$ en un rango de 5 a 30° . Como medio transmisor de presión hidrostática se empleó una solución de etanol/metanol con relación 1:1 y como identificador de la presión la fluorescencia del rubí, que es bien conocida. El análisis de los difractogramas obtenidos se llevó a cabo mediante el refinamiento por Rietveld empleando el software FullProf Suite [73].



Influence of chemical substitution and pressure on structure, resistivity and magnetism of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1; 0 < \delta < 1$)

C. O. Camacho^{1,2} · R. Falconi² · M. ElMassalami¹

Received: 20 November 2017 / Accepted: 12 April 2018
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Among those Fe-based perovskite $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ which are isomorphous to high- T_c $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors ($R = \text{rare earth and Y}$), the cubic $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ is special in that both its magnetism and resistivity are strongly modified when varying a control parameter such as oxygen concentration ($8 + \delta$), La/Ba ratio ($1 + x/2 - x$), or applied pressure (p). With the aim of identifying and optimizing those conditions that induce a reduction in its magnetism and resistivity, we synthesized various samples of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ and studied their structure, magnetism, and resistivity as a function of δ , p , and x . In this preliminary report, we show that (i) the cubic, $Pm\bar{3}m$, structure is stable across the studied ranges, however the lattice a -parameter is reduced on increasing x , δ , or p ; (ii) the resistivity is reduced on increasing δ or reducing x ; the influence of pressure, on the other hand, is mostly manifested around and below the onset points of charge and magnetic order. (iii) The magnetism is much reduced as compared to that of the heavier $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ members. We discuss the influence of each of x , δ and p in terms of the Fe ions disproportionation scenario.

1 Introduction

One of the remarkable (and as well unifying) feature of the concentration–temperature ($x - T$) or pressure–temperature ($p - T$) phase diagrams of the Fe-based pnictides and chalcogenides superconductors [1, 2] is that on varying a control parameters (e.g. p or x), the magnetism is gradually suppressed and, further on, a superconducting state emerges. Strikingly, these same features are manifested in the phase diagrams of the family of high- T_c cuprates, in particular, the $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{rare earth or Y}$) series.

The Fe-based perovskites $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ are isomorphous to $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors and do undergo strong modifications in their structural, magnetic, and electrical resistive properties when oxygen content, $8 + \delta$, or concentration ratio of R^{3+} to Ba^{2+} are varied [3–22]. However, such an evolution is not systematic nor dramatic as in the case of pnictides/chalcogenides or cuprates. As an example, the

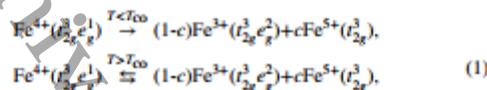
magnetism of $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($-0.24 \leq \delta \leq 0.12$) as well as that of the heavier members $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (e.g. $R = \text{Dy, Er}$) are hardly influenced by oxygen variation [10, 11, 14]. In contrast, for $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [10, 15, 21–25], as a representative of the lighter members $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (e.g. $R = \text{Nd, Sm, Gd}$), a variation in x or δ modifies strongly the structural, magnetic, and conduction properties. Specifically for $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [10, 15, 21–25], the main interest of this work, the following modifications were observed: (i) The parent tetragonal layered and tripled structure is transformed into an average cubic arrangement; (ii) the valence character of Fe ion assumes a combination of Fe^{3+} , Fe^{4+} or Fe^{5+} states; (iii) the magnetic properties (e.g. Fe saturated magnetic moment μ_{Fe} and magnetic order point T_{MO}) are highly reduced; and (iv) the conductivity is strongly enhanced. Such control-parameter-induced modifications, also observed in the isomorphous $\text{La}_{1+x}\text{T}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T = \text{Ca, Sr}$) series [26–34], can be captured within rich and diversified $p - T$, $x - T$ or $\delta - T$ phase diagrams.

An intensively studied example of such phase diagrams is that of $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [27]. Here, the main driving mechanism behind the evolution of the resistivity, magnetism, and Mössbauer hyperfine parameters (as such the shaping of the phase diagram [26, 27, 35, 36]) was identified as being the one involving exchange of electronic charges among the multivalent Fe states such as

✉ C. O. Camacho
 carloscamachoperez1989@gmail.com

¹ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil

² División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, A. Postal 24, 86690 Conducción, Tabasco, México



where c is a concentration fraction while T_{CO} is the onset point of charge order. At $T < T_{CO}$, there is a disproportionation of Fe^{4+} into Fe^{3+} and Fe^{5+} which coexists with an antiferromagnetic insulating behavior. At $T > T_{CO}$, the fast rate of this process leads to a charge-uniform, paramagnetic character. Evidently, this disproportionation scenario and, as a consequence, the structural, magnetic, and transport features of the associated phase diagram (in particular, T_{CO} and T_{MO}) are controlled by p , x or δ .

This work investigated the influence of p , x or δ on the structural, magnetic, and resistive properties of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1; 0.13 < \delta < 1, p < 20$ kbar). More than two dozen samples of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ were synthesized and their structural, magnetic, and resistive properties were studied as function of substitution, temperature, magnetic field, and hydrostatic pressure. Below, these properties will be reported and discussed in terms of the above-mentioned scenario of the disproportionation process. We intend to search for optimized conditions of the control parameters x , δ and p that could drive the $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ system into a further reduction of its resistivity and magnetism.

2 Experimental

Polycrystalline samples of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1; 0.13 < \delta < 1$) were prepared by conventional solid state reaction procedure, starting from high purity precursors (for more details see Appendix).

The structure and phase purity of all samples were checked by room-temperature X-ray powder diffraction (XRD) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Room-temperature diffractograms under pressure were measured within a cryogenic pressure diamond cell using $\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$ at XDS beam-line (LNLS, Brazil). Rietveld refinement of all diffractograms were carried out with the software package of FullProf Suite [37].

Determination of oxygen content in $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ samples was carried out based on the calibration plot of the cubic lattice constant as a function of oxygen content as reported in Ref. [10]. Similar procedures were adopted for the determination of $\text{La}_{1+x}/\text{Ba}_{2-x}$ ratio in $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ samples [22, 23]. Evidently such a method of oxygen-content determination depends crucially on the quality of Rietveld refinement which, in turn, can be evaluated by the quality of the R-factors such as R_{wp} and R_{exp} . We observed that although we were able to

determine, with higher confidence, the a -parameter of the majority cubic phase, the presence of the contaminating phases leads to R -factors being within the range of 10%. Lower R -factors ($\sim 4\%$) were obtained on excluding during the fit, the contributions from contaminating phases and background.

Once oxygen content was determined, the content of Fe^{4+} ions was calculated by assuming the following balance of electrical charges [24]:

$$(\text{La}_{1+x}^{3+}\text{Ba}_{2-x}^{2+})\left(\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_y^{4+}\right)_3\text{O}_{8+(1/2+1.5y)}^{2-} \quad (2)$$

This calculation was carried using the room-temperature parameters. As that this temperature is well above T_{CO} and T_{MO} , then one expects that Fe^{5+} of Eq. 1 should be included. Instead, following Ref. [24], we used this formula for calculating the fractions of Fe_{1-y}^{3+} and Fe_y^{4+} that preserve charge neutrality.

It is worth adding that oxygen determination is usually undertaken directly after sample preparation. We noticed that there is a weak but noticeable decrease in oxygen content along the period of storage and measurements. As such, the quoted oxygen content of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ should be taken as nominal.

The resistivity measurements were carried out on a conventional four-probe technique wherein parallelepiped-shape samples were energized with 5 nA–1 μA and averaged over the two current directions. These measurements were carried out within the range $77 < T < 300$ K since below that, the resistivity exceeds our upper measuring limit $\sim \text{M}\Omega$: this was checked down to liquid helium temperatures. High- T resistivities ($300 < T < 900$ K) were carried out on oxygen or argon flow home-made furnace employing the same four-probe procedure. Pressure-dependent resistivity were measured on pressure cell (up to 20 kbar) with Fluorinert as a pressure-transmitting fluid and a Pb as a pressure gauge.

It is worth adding that the absolute value of the electrical resistivity of these polycrystalline samples is also influenced by the distribution of the size of crystallites as well as the sample porosity; both could be evaluated from scanning-electron-microscopy images. For each sample, these features, together with any errors in the determination of sample geometrical dimensions, would give rise to a temperature-independent correction factor which is not expected to influence the overall conclusion reached in this work.

Isothermal as well as isofield magnetization, $M_A(T, H)$, were measured on Physical Property Measurement System (PPMS) within the range of $2.5 < T < 300$ K and $0 < H < 90$ kOe. Finally, specific heat was measured within $77 < T < 190$ K on the same PPMS environment using the two-tau method.

3 Results and discussion

3.1 Crystal structure

Representative room-temperature diffractograms of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ are shown in Figs. 1, 2, and 3 for various x , δ , and p . For all samples, Rietveld analysis revealed a cubic phase (with space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [10, 15, 24]). The refined lattice a -parameters are shown in Figs. 1, 2, and 4; here the atomic positions were fixed: $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ at (0, 0, 0), Fe at (1/2, 1/2, 1/2), and O at (0, 1/2, 1/2). Thermal parameters were taken from Ref. [40].

Figure 1a, b compare the diffractograms of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ when δ is varied: evidently, heating at 1125 °C in oxygen (argon) leads to an excess (reduction) of δ and decrease (increase) in unit-cell a -parameter. The correlation between oxygen content and lattice parameter can be discussed within the context of Eq. (2) [10, 15, 24]: as that an increase in

$\delta = (x/2 + 1.5y)$ for fixed x leads to an increase in Fe^{4+} (see Fig. 4) and as that the radius of Fe^{3+} is 0.645 Å while that of Fe^{4+} is 0.585 Å [38], then the lattice shrinking is attributed to a reduction in effective size triggered by an increase in δ (or y).

The influence of annealing temperature (from 1125 to 1300 °C within an oxygen ambient) on the structure of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ can be deduced from a comparison of diffractograms of Fig. 1b, c; as evident, a slight increase in lattice parameter is consistent with a similar slight decrease in oxygen content: oxygen annealing at $T > 1125$ °C does not lead to an enhanced oxygen incorporation [15, 24].

The influence of variation of $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ on the structure of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, annealed at 1300 °C within an oxygen atmosphere) can be deduced from Figs. 1c–e and 4b: as evident, there is a systematic reduction in the room-temperature lattice parameter [22, 23]: based on Vegard's law, this is attributed to a monotonic reduction of

Fig. 1 Representative Rietveld refined X-ray diffractograms of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (*a–c*) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ with $\delta = 0.57, 0.68, 0.78$, respectively. (*d*) $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.028}$. (*e*) $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8.11}$; +: experimental intensities, solid red lines: calculated intensities, \uparrow : Bragg reflections and green lines: the difference patterns. Vertical arrows mark the strong peaks of the often-encountered impurity (most probably BaFe_2O_4). (Color figure online)

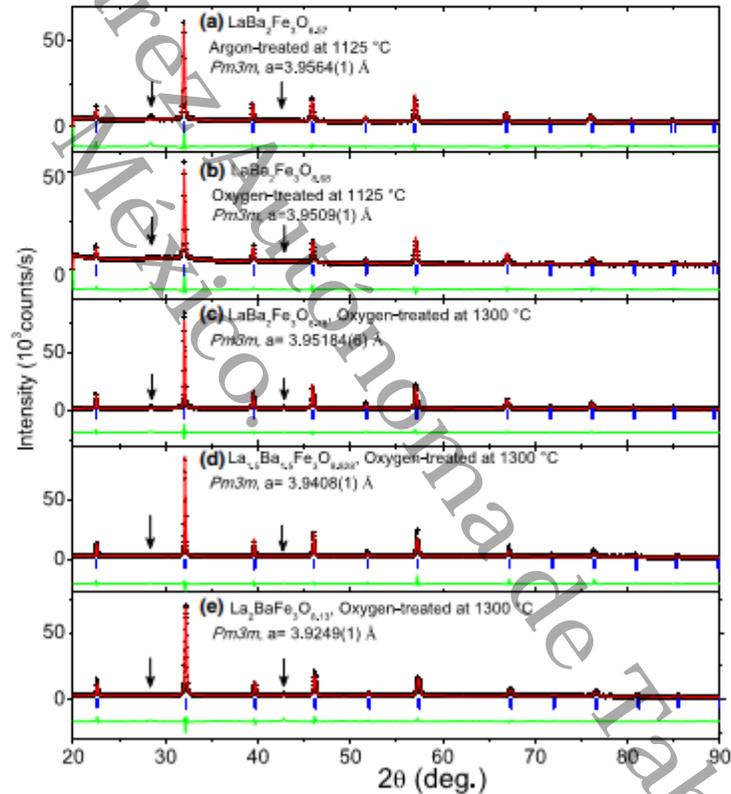


Fig. 2 Rietveld refined diffractograms of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_3\text{O}_{8.64}$ measured at 15 K. These samples were oxygen-treated at 1300 °C. For calibration purposes, Si substrate was used as a sample holder, the strongest peaks of which were removed leaving behind missing intensities. +: experimental intensities, solid red lines: calculated intensities, ||: Bragg reflections and green lines: the difference patterns. (Color figure online)

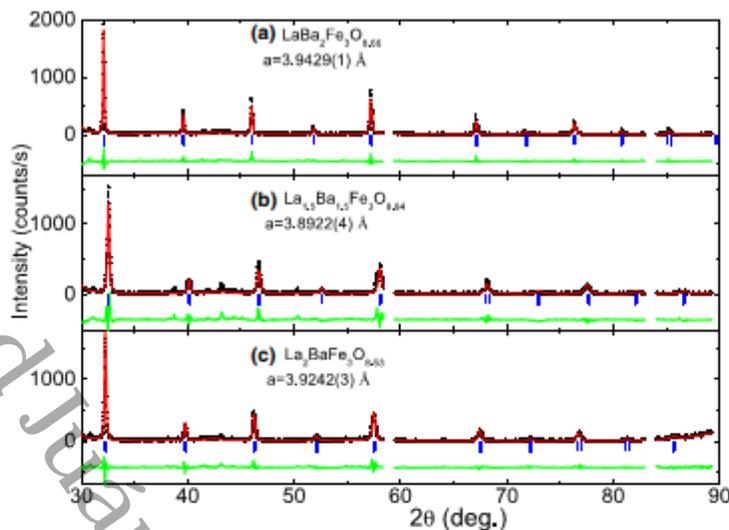
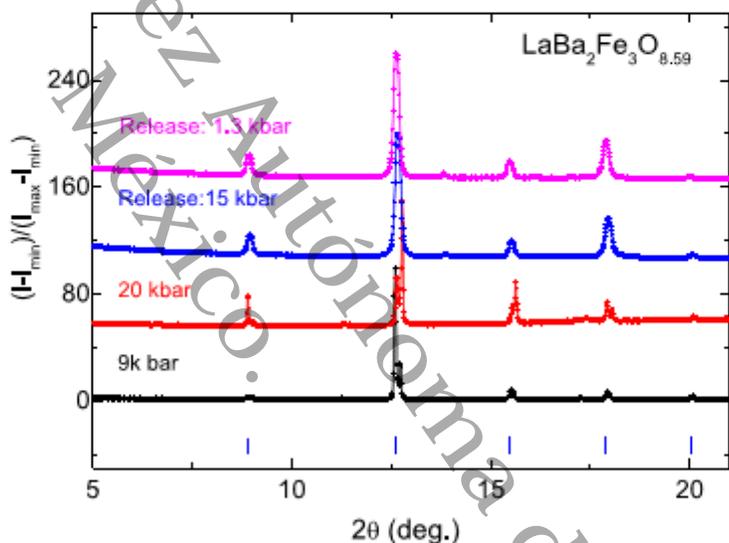


Fig. 3 Room-temperature, pressure-dependent, normalized X-ray ($\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$) diffractograms of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.59}$ within the $p \leq 20 \text{ kbar}$ range. Diffractograms were measured both on increasing and releasing cycle of pressure. For ease of visualization, the diffractograms were shifted upwards

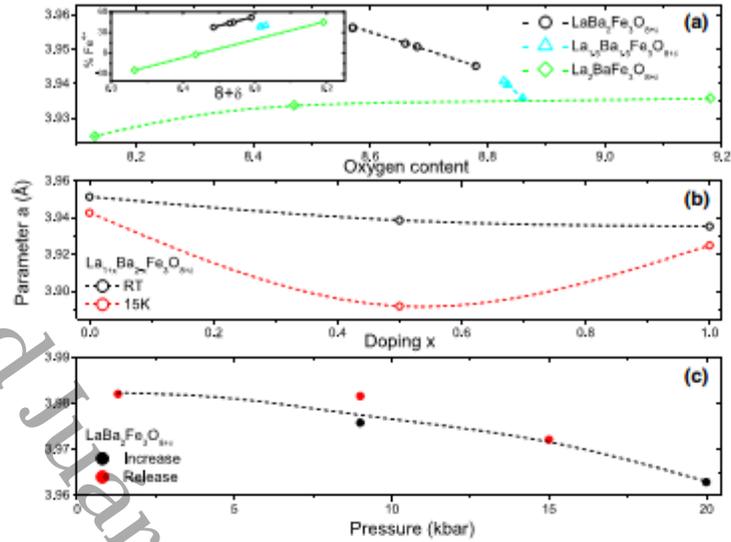


the effective ionic radius of the intermixed La^{3+} (1.36 Å) and Ba^{2+} (1.61 Å) [38]. It is recalled that for orthoferrite LaFeO_3 , $a_c \approx 3.92 \text{ \AA}$ [22].

The low-temperature structural stability of the cubic structure of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ was evaluated by measuring their diffractograms at 15 K, our lowest available

temperature: Fig. 2a–c indicated that the cubic $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ structure is maintained down to 15 K, only that thermal contraction induces a monotonic decrease of the lattice parameter, Fig. 4b. It is not clear whether this thermal reduction in a -parameter (in particular the relatively strong decrease manifested in the case of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.64}$) is

Fig. 4 Evolution of a -parameter of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+4\delta}$ as a function of (a) oxygen content, (b) chemical substitution and temperature, and (c) pressure (currently measured only for $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$). Lines are guides to the eye



smooth and monotonic or there is a break in the slope at some temperature (such as T_{MO} or T_{CO} , see below).

The baric evolution of the diffractograms of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ (Fig. 3) indicates a stable cubic phase within $p \leq 20$ kbar range. There is a monotonic reduction in a -parameter (Fig. 4c) which is reminiscent of the baric evolution of a -parameter of $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ [10, 25]. Figure 3 also indicates an absence of drastic hysteresis effects during the loading and releasing of pressure, nevertheless, there is a noticeable variation in the width and shape of Bragg peaks [see e.g. the (110) peak at -15°]; the origin of such a variation is under study.

3.2 Electrical resistivity

Thermal evolution of resistivity of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+4\delta}$ are shown in Figs. 5, 6. $\rho(96 < T < 900 \text{ K})$ of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$, Fig. 5, is marked by three events: one high-temperature event whereat the resistivity undergoes a local minimum at $T_{\text{ox}} = 758 \text{ K}$ and two low-temperature events, one showing a local maximum at $T_{\text{MO}} = 138 \text{ K}$ while the other a weak jump at $T_{\text{CO}} = 103 \text{ K}$. These events are similar but not identical to some events in $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+4\delta}$ [40, 41]; they divide the $\rho(120 < T < 900 \text{ K})$ curve into four distinct regimes which, on considering the above-mentioned disproportionation scenario [29], are identified as follows:

- (i) The $T < T_{\text{CO}}$ insulating, antiferromagnetic, regime wherein charge carriers are due to thermal activation across the semiconducting gap [30] which opens below the onset of charge order at T_{CO} [29]. This T_{CO} event is accompanied by a sharp-rising $\Delta\rho_{T_{\text{CO}}}$ jump which, nonetheless, is relatively weak if compared to the one usually observed in metal-insulator transition [42]. Such a jump is similar to the one reported for $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ [30, 43, 44]: the only difference is that, T_{CO} of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+4\delta}$ does not coincide with T_{MO} .
- (ii) The intermediate, antiferromagnetic, $T_{\text{CO}} < T < T_{\text{MO}}$ regime wherein charge are still fast hopping but the Fe moments are antiferromagnetically ordered below T_{MO} ; this order is unambiguously manifested in the thermal evolution of the specific heat of Fig. 7. Within this regime, the magnitude of the local maximum of resistivity, the jump in the specific heat as well as the strength of the hyperfine field in Mössbauer spectra [7, 15, 16, 23, 24] depend on the oxygen content and as such on the ratio between Fe^{4+} and Fe^{3+} (see Eq. 2). Thermal hysteresis over the wider $T_{\text{CO}} < T < T_{\text{MO}}$ interval suggests a first-order magnetic transition [44]. Considering the above-mentioned cubic structure stability down to 15 K, it is concluded that there is no macroscopic structural phase transition at T_{MO} . Nevertheless, microscopic

Fig. 5 A resistivity curve, in *log-reciprocal* plot, of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$, oxygen-treated at 1300°C . The upper right (lower left) inset is an expansion of the high (low) temperature regime. Solid red (dashed blue) lines are fit to Eq. 3 (Eq. 4). (Color figure online)

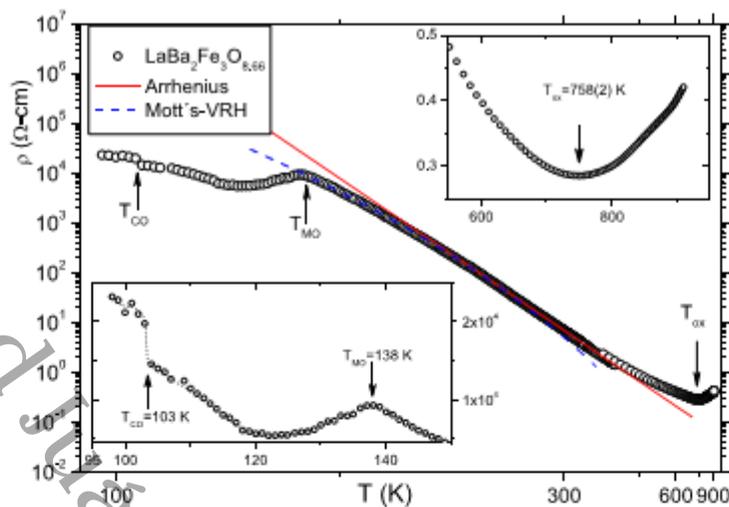
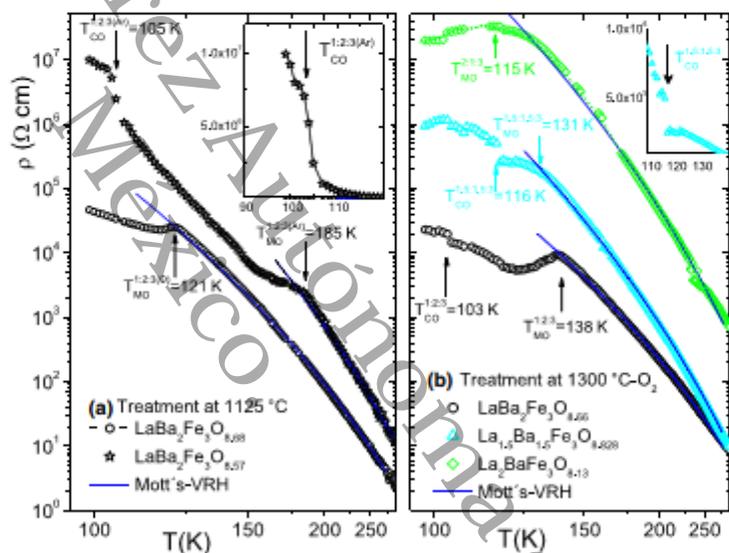


Fig. 6 Representative resistivities, on a *log-reciprocal* plot of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+d}$. **a** Curves of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+d}$ samples that were argon or oxygen annealed at 1125°C . **b** Curves of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+d}$ for $x = 0, 0.5, 1$ after oxygen-treatment at 1300°C . Insets: an expansion of the sharp jump at T_{CO} . The curve of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.828}$ is different from the one reported in Ref. [39] in that it shows both T_{CO} and T_{MO}



disordering beyond the limit of X-ray detection can not be excluded [21, 45, 46].

- (iii) The paramagnetic, $T_{\text{MO}} < T < T_{\text{ox}}$, regime wherein $\rho(T)$ is governed by a thermally-activated fast-hopping, $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons (1-x)\text{Fe}^{3+} + x\text{Fe}^{5+}$, process. For $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+d}$, this process is faster than Mössbauer frequency window, 10^7 Hz, however it is not as fast as

the one observed in the metallic paramagnetic state of SrFeO_3 whereat (due to a faster relaxation rate or a wider metallic bandwidth) the resistivity exhibit a positive-slope metallic behavior [47, 48]. A closer analysis of the thermally activated $\rho(T_{\text{MO}} < T < T_{\text{ox}})$ of, say, $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.66}$ (see Figs. 5, 6 and Refs. [12,

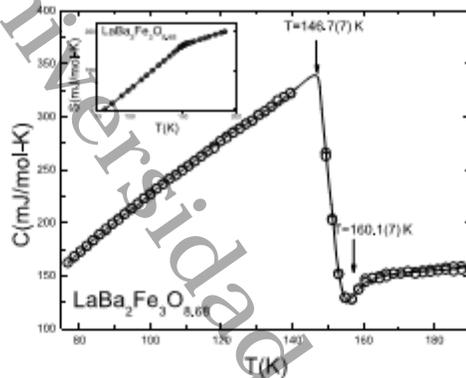


Fig. 7 Specific heat curve of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ within the $145 < T < 160$ K range, showing the thermal event at T_{MO} . Inset: thermal evolution of the entropy as calculated from the main panel. It is remarkable that no event, indicative of charge order at T_{CO} , is evident down to liquid nitrogen temperatures

22, 24, 40, 49) reveals a high-temperature Arrhenius behavior

$$\rho = \rho_0 e^{-\left(\frac{T_A}{T}\right)} \quad (3)$$

wherein $T_A \approx 2000\text{--}3600$ K represents a gap or an energy barrier. As the temperature is decreased, the favorable transport channel is a Mott-type variable range hopping (VRH) process

$$\rho = \rho_0 e^{-\left(\frac{T_{\text{VRH}}}{T}\right)^4} \quad (4)$$

wherein $T_{\text{VRH}} \approx 150\text{--}210$ K represents a characteristic energy that depends on the density of states.

- (iv) Finally, the $T > T_{\text{ox}}$ regime wherein $\rho(T > T_{\text{ox}})$ manifests a positive-slope metallic trend. $\rho(T_{\text{ox}})$ is the minimum at T_{ox} which marks the onset of oxygen diffusing out of the sample [7, 41, 50].

The thermal evolution of $\rho(T)$, shown in Fig. 5, is quite common for all studied $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ as can be verified in the representative curves of Fig. 6. As evident in Fig. 6a, an incorporation of oxygen within $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ leads to an almost two order-of-magnitude reduction of low- T resistivity; we consider the presence of Fe^{3+} and oxygen vacancies to be disruptive to the hopping process within $T_{\text{CO}} < T < T_{\text{ox}}$ range: it is harmful to the hybridization of $\text{O}2p$ and $\text{Fe}3d$ orbitals (leading to a smaller metallic bandwidth).

Figures 5 and 6 also reveal the systematic variation in T_{MO} and T_{CO} when x or δ is varied. As an example, the magnetic point $T_{\text{MO}}^{1:2:3(\text{Ar})} = 181$ K of Ar-annealed $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$

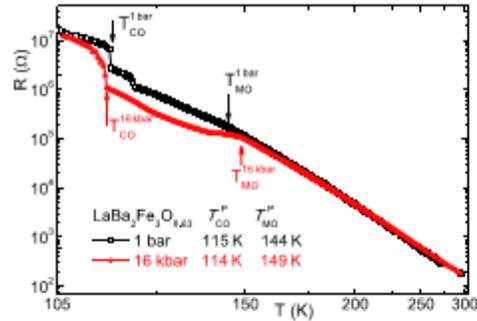


Fig. 8 $R(T, P)$ curves of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.63}$ showing that while T_{CO} hardly changes with pressure, T_{MO}^P is shifted upwards. Due to irregular geometrical shape of this sample, curves were given in unit of resistance

is higher than $T_{\text{MO}}^{1:2:3(\text{O})} = 121$ K of oxygen-annealed $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$. Similarly, for the same samples, the charge order point $T_{\text{CO}}^{1:2:3(\text{Ar})} = 104$ K is much higher than that of oxygen-annealed one assumed to be well below our measuring window. Furthermore, Fig. 6b indicates that a decrease in x ($\rightarrow 0$) of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ is accompanied by a monotonic decrease in low- T $\rho(T)$: although the oxygen content is not the same, we attribute such a reduction to an increase in Fe^{4+} due to a decrease in $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ratio.

Pressure-dependent structural studies of Fig. 3 suggest that, although the cell can be shrunk by applied pressure, the cubic phase of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.63}$ is stable during the available pressure cycle. We measured $\rho(105 \leq T \leq 300$ K, $P \leq 16$ kbar) within the same pressure range. As evident in Fig. 8, the fast hopping process within $T_{\text{MO}}^P \leq T \leq 300$ K and $P \leq 16$ kbar is hardly influenced: distances and overlap among the well separated Fe^{4+} , Fe^{3+} and Fe^{5+} orbitals are not influenced by pressure. In contrast, there is a noticeable resistivity reduction within the $T \leq T_{\text{MO}}^P$ regime. In fact, a 16 kbar pressure shifts T_{MO}^P upwards; such a shift is similar to the case of CaFeO_3 but opposite to that of $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [51]. Furthermore, the thermal evolution of $\rho(T_{\text{CO}}^P < T \leq T_{\text{MO}}^P)$ shows a reduction as well as some additional steps and hysteresis or non-hydrostatic effects (not shown). The latter two effects may be related to pressure-induced influence on the structural or magnetic domains. The manifestation of such thermal and baric hysteresis effect made it extremely difficult to analyze the pressure-induced influence within the $T \leq T_{\text{CO}}^{16\text{kbar}}$ range; further studies are underway.

3.3 Magnetization

Representative curves of isofield susceptibilities $\chi(2 < T < 300$ K, $\delta, x) = M(T, 10 \text{ kOe}, \delta, x)/10 \text{ kOe}$ (Fig. 9)

Fig. 9 Magnetic susceptibilities of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. **a** ZFC curves of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ for $\delta = 0.57, 0.66, 0.78$. **b** ZFC and FC curves of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ when $x = 0, 0.5, 1$. For $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, a fit to $\chi = \chi_0 + C/T + \theta$ gave $\chi_0 = 0.0052(1)$ emu/mol, $\theta = 24.6(7)$ K, and $\mu_{\text{eff}} = 5.0(1)\mu_B$

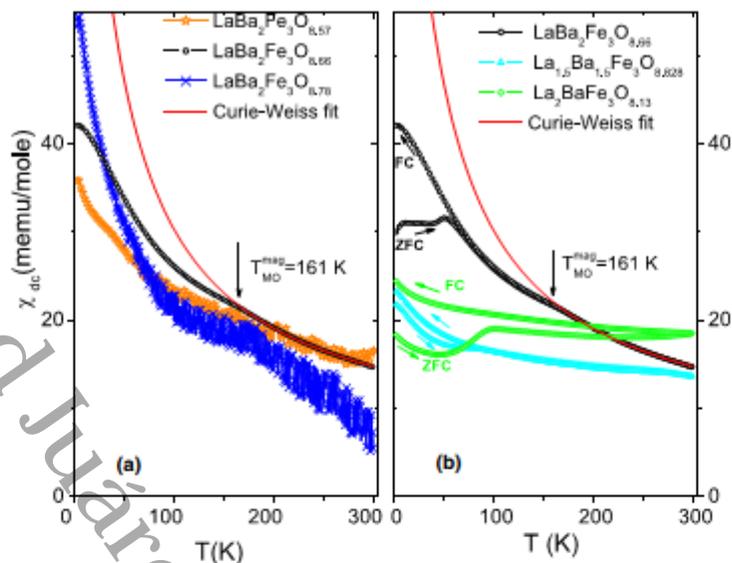
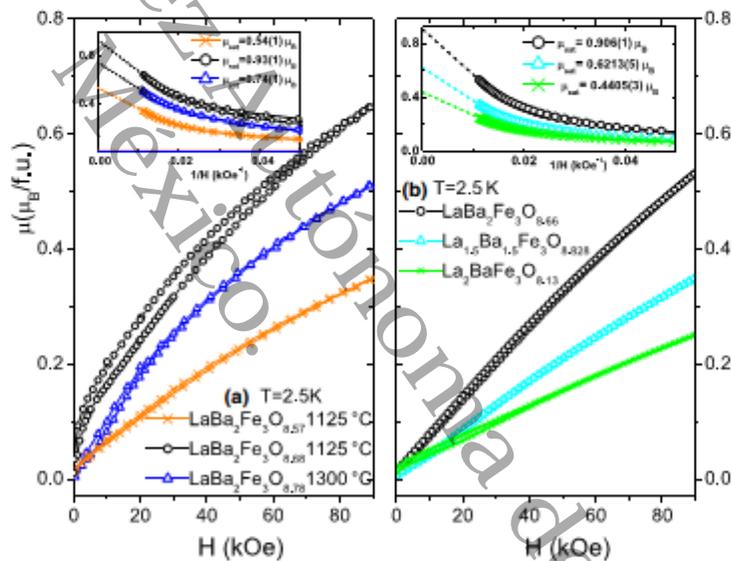


Fig. 10 Isothermal $M(2.5 \text{ K}, H)$ of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. **a** $M(2.5 \text{ K}, H)$ of $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ for $\delta = 0.57, 0.66, 0.78$. **b** $M(2.5 \text{ K}, H)$ of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ for $x = 0, 0.5, 1$. Insets show the 2.5 K saturation moments obtained after extrapolation to $1/H \rightarrow 0$



and isothermal magnetization $M(2.5 \text{ K}, H \leq 90 \text{ kOe}, \delta, x)$ (Fig. 10) of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ emphasize the low magnetism of these Fe-based compounds: while all $\chi(2 < T < 300 \text{ K}, \delta, x)$ is within the range of 10^{-2} emu/mol, $\mu(2.5 \text{ K}, \delta, x) \rightarrow \mu_{\text{sat}} < 0.9\mu_B$ even when $1/H \rightarrow 0$.

In spite of the reduced magnetic state, we observed no strict systematic evolution with δ or x ; this is attributed to presence of weak magnetic contamination which is most evident in ZFC and FC susceptibility curves of Fig. 9b or in the flat high-temperature susceptibility character. Such

contaminating minority phases are hard to control or eliminate; they are well below the detection limit of our Mössbauer spectroscopy or XRD techniques. At any rate, we verified that its presence does not influence the conclusions reached in this work.

Generally, on decreasing the temperature, the thermally-activated electronic exchange rate of Eq. 1 is slowed down. Magnetic order takes place at T_{MO} while charge order at T_{CO} [26]. We consider all $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ undergo both T_{MO} and T_{CO} transitions and that $T_{CO} < T_{MO}$. For $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ ($\delta \approx 0.63 - 0.68$) specific heat of Fig. 7 suggests $T_{MO}^C \approx 146 - 160$ K, the resistivities of Figs. 5, 6, 7 and 8, $T_{MO}^P \approx 120 - 144$ K and $T_{CO}^P \leq 103$ K while susceptibility of Fig. 7, $T_{MO}^Z = 161$ K (manifested as a less-spectacular change of slope). The observed distribution in T_{MO} and T_{CO} is attributed to sample characteristics (e.g. inhomogeneity in x or δ).

Neutron diffraction studies on $LaBa_2Fe_3O_{8.8}$ revealed $T_{MO} \approx 188$ K [10], which, though higher, is not far from the above-determined T_{MO} . Above T_{MO} , the paramagnetic state is manifested in Mössbauer spectroscopy [7, 15, 16, 23, 24] as an asymmetric doublet indicative of short magnetic relaxation time. For the resistivity, such a fast rate is manifested as a temperature-independent paramagnetic scattering contribution superimposed on a semiconductive-like behavior. The susceptibility of Fig. 9b, on the other hand, shows a Curie-Weiss-like behavior with $\mu_{eff} \approx 5.0(1)\mu_B$ which is similar to $\mu_{eff} = 4.8\mu_B$ obtained for $LaBa_2Fe_3O_{8.8}$ by Linden *et al.* [15].

Below T_{MO} , Mössbauer spectroscopy [7, 15, 16, 23, 24] of $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ reveals an antiferromagnetic split spectra (possibly distinct Fe^{3+} and Fe^{5+} subspectra). Similarly, neutron diffractograms of $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ ($0.59 < \delta < 0.80$) revealed Im_{min} mode at 10 K with $1.28 < \mu(10\text{ K}) < 1.68\mu_B$ and that $\mu(10\text{ K})$ decreases on increasing δ [10]. Figure 10 indicate that all $\mu_{int}(2.5\text{ K}, \delta, x)$ are within the lower limit of the ones evaluated by neutron diffraction [11, 25]. It is worth recalling that Mössbauer spectroscopy on $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ confirmed the reduction in electronic moment (hyperfine field) when oxygen is increased [14].

4 Summary

The cubic $Pm\bar{3}m$ structures of $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ are stable within the studied ranges of $15 < T < 300$ K, $0 < \delta < 1$, $0 \leq x \leq 1$, and $p < 20$ kbar. The unit-cell is systematically reduced on decreasing temperature or increasing the oxygen (Fe^{4+}) content, the ratio of La^{3+} to Ba^{2+} , or applied pressure.

The thermal evolution of the resistivity of $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ reflects various events and processes: a positive-slope evolution due to high-temperature oxygen diffusion process above $T_{on} \sim 756$ K, a thermally activated

behavior due to a fast charge exchange process (Eq. 1) within $T_{MO} < T < T_{on}$, a local maximum or change of slope at T_{MO} , an anomalous reduction within $T_{CO} < T < T_{MO}$, a sharp rise at T_{CO} , and finally a semiconducting-like behavior with $\rho(T \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ below T_{CO} . Generally, these resistivities are reduced on increasing oxygen content or ratio of Ba/La ($x \rightarrow 0$) suggesting an enhancement in the hopping process or the itinerant character of the charge carriers. No pressure-induced modification in $\rho(T_{MO} < T < 300\text{ K}, p < 20\text{ kbar})$ of $LaBa_2Fe_3O_{8.66}$ was observed suggesting that pressure has no influence on the fast hopping process: this stands in sharp contrast to the pressure-induced modifications within the $T_{CO} < T < T_{MO}$ range.

Finally, the magnetism of $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$, as compared to heavier $RBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ compounds, is strongly reduced when the studied control parameters are varied. Such a reduction is reflected as weak saturated moments ($< 1\mu_B$) as well as weak susceptibilities (within or below 10^{-2} emu/mol range). Further studies to evaluate the structural, resistive, and magnetic properties under higher values of oxygen content and applied pressure are underway.

Acknowledgements We gratefully acknowledge the collaboration of Flavio Garcia for assistance in use of the low-temperature X-ray diffractogram facilities at CBPF (Brazil) and Narcizo M. Souza Neto and Ricardo Reis for assistance in the use of pressure-dependent Synchrotron diffraction facilities of LNLS (Brazil). We also gratefully acknowledge partial financial support from Brazilian agency CNPq and Mexican agency CONACyT (CB-2015-0 No. 253888).

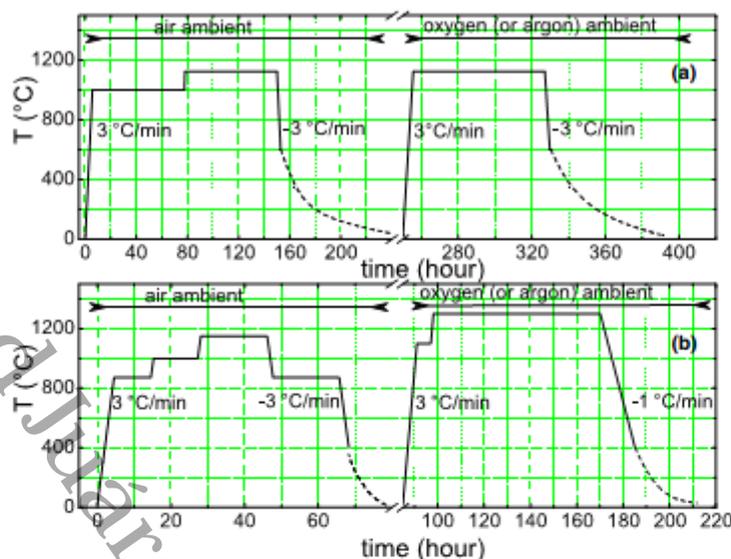
Appendix: Procedures used for $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ synthesis

The precursors La_2O_3 (99.9%), Ba_2O_3 (99.0%), and Fe_2O_3 (99.995%)—all Sigma-Aldrich—were preheated for 8 h at, respectively, 800, 800, and 400 °C. Then, for each $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$ sample, stoichiometric amount of each component were mixed together, pelletized, and afterwards subjected to conventional solid state reaction procedure with treatment at different temperatures and in different atmospheres so as to control the oxygen content.

With the aim of evaluating the influence of synthesis procedures on the structural and physical properties of $La_{1+x}Ba_{2-x}Fe_3O_{8+\delta}$, two different sets of samples were prepared:

The first set, see Fig. 11a, was calcined at 1000 °C and synthesized at 1125 °C for 72 h within an open-to-air furnace. Intermediate grinding and pelletizing step were undertaken. The final step consisted in oxygen (or argon) treatment at 1125 °C for 72 h in oxygen flux for 72 h, afterwards cooled at rate of 3 °C/min down to 600 °C, and finally furnace-cooled.

Fig. 11 Time-temperature profile during the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-y}\text{O}_{7-z}$ samples. The profile consists of a series of thermal ramping/soaking steps with intermediate grinding and pelletizing. The final steps were usually carried out under oxygen (or argon) ambient pressure at specified temperature for 72 h and afterwards cooled down, under controlled rate, to 400 or 600 °C. Afterwards left to be furnace-cooled. **a** Procedures undertaken for the first set of samples (see above paragraphs). **b** Procedures undertaken for the synthesis of the second set of samples (see above). For the final steps, the temperature was ramped and hold, first, at 1100 °C for 8 h and afterwards at 1300 °C for 72 h



The second set, see Fig. 11b, were calcinated at 870 °C for 10 h, pre-reacted at 1000 °C for 12 h, and sintered at 1150 °C for 18 h. These steps were followed by annealing in air at 870 °C for 18 h. Afterwards, re-pulverized, pelletized, treated at 1300 °C in oxygen (or argon) flux for 72 h, afterwards cooled at rate of 3 °C/min down to 400 °C, and finally furnace-cooled.

References

1. K. Ishida, Y. Nakai, H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009)
2. Y. Mizuguchi, Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 102001 (2010)
3. M. ElMassalami, A. Elzubair, H. Ibrahim, M.A. Rizgalla, *Physica C* **183**, 143 (1991)
4. V. Awana, L. Menon, S. Malik, A. Mehta, S. Mishra, W. Yelon, *Physica B* **223–224**, 558 (1996)
5. I. Felner, I. Nowik, U. Yaron, O. Cohen, E.R. Bauminger, T. Kroener, G. Czjzek, *Phys. Rev. B* **48**, 16040. (1993)
6. Q. Huang, P. Karen, V.L. Karen, A. Kjekshus, J.W. Lynn, A.D. Mighell, N. Rosov, A. Santoro, *Phys. Rev. B* **45**, 9611 (1992)
7. A. Elzubair, M. ElMassalami, P. Domingues, *Physica B* **271**, 284 (1999)
8. E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, *J. Solid State Chem.* **105**, 363 (1993)
9. J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, *Solid State Chem.* **104**, 232 (1993)
10. P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, J. Lynn, N. Rosov, I.N. Sora, V. Karen, A. Mighell, A. Santoro, *J. Solid State Chem.* **136**, 21 (1998)
11. P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, J. Lynn, N. Rosov, I.N. Sora, A. Santoro, *J. Solid State Chem.* **174**, 87 (2003)
12. P. Karen, *J. Solid State Chem.* **177**, 281 (2004)
13. J. Linden, P. Karen, A. Kjekshus, J. Miettinen, M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **144**, 398 (1999)
14. J. Linden, A. Kjekshus, P. Karen, J. Miettinen, M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **139**, 168 (1998)
15. J. Linden, M. Lippmaa, P. Karen, A. Kjekshus, M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **138**, 87 (1998)
16. L.W. Kharton, A.V. Kovalevsky, M.V. Patrakeev, E.V. Tsipis, A.P. Viskup, V.A. Kolotygin, A.A. Yaremchenko, A.L. Shaula, E.A. Kiselev, J.C. Waerenborgh, *Chem. Mater.* **20**, 6457 (2008)
17. Y. Xu, X. Hao, M. Lu, Z. Wu, D. Zhou, J. Meng, *Solid State Commun.* **147**, 130 (2008)
18. Y. Zhang, X.Y. Guan, C.H. Cheng, M. Pan, H. Zhang, Y. Zhao, *Physica C* **493**, 114 (2013)
19. P. Karen, A. Kjekshus, *J. Solid State Chem.* **112**, 73 (1994)
20. P. Karen, E. Suuri, F. Fauth, *Inorg. Chem.* **44**, 8170 (2005)
21. J. Li, J. Jing, *J. Mater. Sci.* **27**, 4361 (1992)
22. M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Alario-Franco, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **74**, 110 (1988)
23. T.C. Gibb, M. Matsu, *J. Solid State Chem.* **81**, 83 (1989)
24. A. Elzubair, M. ElMassalami, *Physica B* **225**, 53 (1996)
25. P. Battle, T. Gibb, P. Lightfoot, M. Matsu, *J. Solid State Chem.* **85**, 38 (1990)
26. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, Y. Takeda, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **61**, 406 (1983)
27. T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, K. Kuzuhita, S. Morimoto, S. Endo, T. Yamada, S. Kawasaki, M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 037602 (2002)
28. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, Y. Takeda, *J. Solid State Chem.* **39**, 75 (1981)
29. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, Y. Takeda, *J. Solid State Chem.* **39**, 75 (1981)
30. S.K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J.Q. Li, Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **60**, 10788 (1999)
31. N. Ichikawa, M. Yamamoto, T. Terashima, M. Takano, *Physica B* **329–333**, 799 (2003)

32. H. Gao, Y. Hosaka, H. Seki, T. Saito, N. Ichikawa, Y. Shimakawa, *J. Solid State Chem.* **246**, 199 (2017)
33. J. González-Calbet, M. Vallet-Regí, M. Alario-Franco, *Mat. Res. Bull.* **18**, 285 (1983)
34. J. Hülsbeth, G. Stewart, A. Studer, D. Goossens, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1543 (2011)
35. M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **12**, 923 (1977)
36. T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama, F. Izumi, *Solid State Sci.* **2**, 673 (2000)
37. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993)
38. R. Shannon, *Acta Crystallogr A* **32**, 751 (1976)
39. S. Zhang, S. Tan, L. Pi, Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3381 (2010)
40. M.G. Masud, A. Ghosh, B.K. Chaudhuri, K. Hsiao, H.D. Yang, *J. Appl. Phys.* **110**, 113719 (2011)
41. A. Ecija, K. Vidal, A. Larraga, A. Martínez-Amesti, M.L.A.L. Ortega-San-Martín, *Solid State Ionics* **201**, 35 (2001)
42. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
43. J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Kawasaki, M. Takano, *Phys. Rev. B* **66**, 193103 (2002)
44. T. Ishikawa, S.K. Park, T. Katsufuji, T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, R13326 (1998)
45. E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, *J. Solid State Chem.* **124**, 278 (1996)
46. E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, *J. Solid State Chem.* **125**, 125 (1996)
47. P. Adler, A. Lebon, V. Damjanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, B. Keimer, *Phys. Rev. B* **73**, 094451 (2006)
48. J.B. Mackesney, R.C. Sherwood, J.F. Potter, *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965)
49. L. Sun, H. Qin, K. Wang, M. Zhao, J. Hu, *Mater. Chem. Phys.* **125**, 305 (2011)
50. C. Solís, M. Rossell, G. Garcia, A. Figueras, G.V. Tendeloo, J. Santiso, *Solid State Ionics* **179**, 1996 (2008)
51. T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Endo, S. Kawasaki, M. Takano, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10713 (2002)