

Preparación y caracterización de óxidos de cobalto Cuasi-bidimensionales $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln= La, Nd y Gd)

M. SÁNCHEZ-ANDÚJAR, S. YÁÑEZ, A. CASTRO, S. CASTRO-GARCÍA, M. A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ

Dpto. Química Fundamental, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña

Mediante el método de descomposición de nitratos en presencia de KNO_3 , se ha conseguido aumentar el rango composicional de los compuestos cuasi-bidimensionales de cobalto $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd y Gd), a $0 \leq x \leq 0.4$ cuando Ln = La, $0 \leq x \leq 0.3$ cuando Ln = Nd y $0 \leq x \leq 0.2$ cuando Ln = Gd. En este trabajo se presentan los resultados de su caracterización estructural mediante difracción de rayos X en polvo (DRX) y análisis Rietveld tanto en función de la composición (x) como de la tierra rara (Ln), información que se complementa con datos de espectroscopía de infrarrojo (IR), difracción de electrones (DE) y microscopía electrónica (ME).

Palabras clave: fases Ruddlesden-Popper, óxidos mixtos de cobalto, compuestos de tierras raras, caracterización estructural.

Synthesis and characterization of quasi-bidimensional cobalt oxides $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln= La, Nd y Gd)

By using the nitrate decomposition method in the presence of KNO_3 , we have been able to enlarge the compositional range of the cobalt-layered compounds $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd, Gd) to $0 \leq x \leq 0.40$ in the case of lanthanum, to $0 \leq x \leq 0.30$ for neodymium, and to $0 \leq x \leq 0.20$ in the case of gadolinium. In this work we present the results of their structural characterization by means of powder X-ray diffraction (PXD) and Rietveld analysis as a function of composition (x) and the rare earth (Ln), information that has been complemented by infrared spectroscopy (IR), electron diffraction (ED) and electron microscopy.

Keywords: Ruddlesden-Popper phases, Cobalt mixed-oxides, Rare-earth compounds, Structural Characterization.

1. INTRODUCCIÓN

La influencia de la dimensionalidad sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de los óxidos mixtos es un tema que viene despertando un gran interés en ámbitos como el de búsqueda de superconductividad, magnetorresistencia, etc. Así se han realizado muchas investigaciones en este terreno centradas fundamentalmente en óxidos mixtos de cobre y óxidos mixtos de manganeso, respectivamente.

En el caso particular de los óxidos mixtos de cobalto, mientras que las perovskitas 3D con iones Co en estado de oxidación 3+ y 4+, $\text{Ln}_x\text{M}_x\text{CoO}_3$ (Ln³⁺: La³⁺, tierras raras; M²⁺: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) han sido muy estudiadas a la vista de sus interesantes propiedades magnéticas y eléctricas (1-3), alta conductividad iónica (O²⁻) (4), etc., existe poca información sobre sistemas equivalentes de menor dimensionalidad.

Estos últimos serían las fases de Ruddlesden-Popper, que tienen fórmula general $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$ $1 \leq n < \infty$ (5), en las que los bloques perovskita, constituidos por n capas de octaedros $[\text{BO}_6]$ ven interrumpida su conectividad a lo largo del eje c por la presencia de capas (AO) con estructura cloruro sódico. Para n=1 se obtiene la composición extrema A_2BO_4 que presenta una estructura cuasi-bidimensional tipo K_2NiF_4 (5) (Figura 1).

En el caso de los compuestos de cobalto con este último tipo de estructura (6-8), el LaSrCoO_4 es el óxido relativamente mejor caracterizado, siendo muy escasa la bibliografía sobre otros compuestos $\text{Ln}_x\text{M}_{1-x}\text{CoO}_4$ (Ln³⁺: La³⁺, tierras raras; M²⁺: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺).

En este trabajo nos hemos centrado en la preparación y caracterización de compuestos 2D de esta familia dopados con estroncio $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd, Gd).

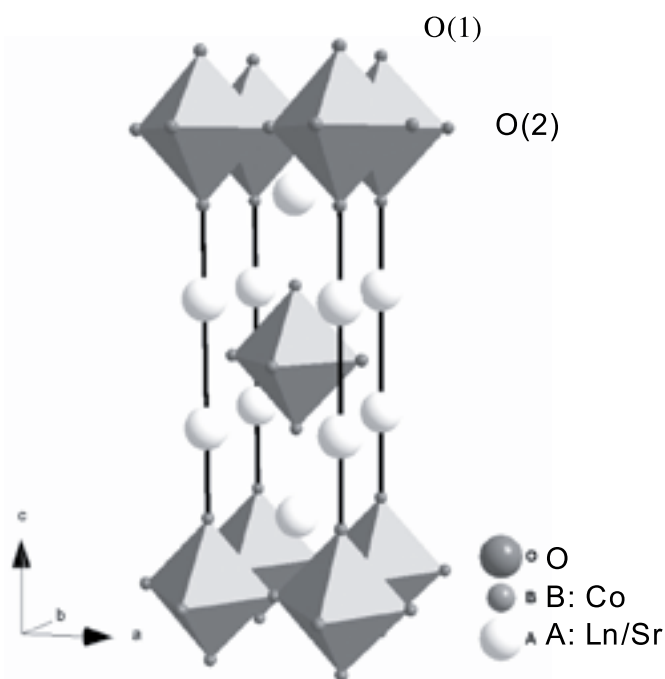


Fig. 1.- Representación esquemática de la estructura tipo K_2NiF_4 , que es la que presentan los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd, Gd).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el fin de obtener compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ con un amplio rango composicional hemos probado diferentes métodos de síntesis, tanto a presión ambiente como a alta presión. Finalmente, los mejores resultados se han obtenido mediante el método de descomposición de nitratos en presencia de KNO_3 (9), procedimiento que ya había sido utilizado exitosamente por otros autores para preparar puros compuestos como YCoO_3 (10), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (11) y otros óxidos mixtos (9).

Para ello, se disolvieron cantidades estequiométricas de Ln_2O_3 (previamente tratado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante cuatro horas), SrCO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HNO_3 ($\approx 30\%$). La disolución obtenida se sometió a una evaporación lenta para eliminar el disolvente. La mezcla resultante fue triturada y homogeneizada con KNO_3 (en cantidades equimolares con el compuesto a obtener) y tratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. A continuación se trató a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas y posteriormente se trituró, se trató en aire a $900\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$, y tras una nueva molienda, se empastilló y se sometió a un tratamiento térmico final a $975\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ en aire.

La morfología y el tamaño de partícula de las muestras policristalinas obtenidas se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Jeol 6400, en el que también se realizaron microanálisis de rayos X.

Los datos de difracción de rayos X de polvo (DRX) de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{Cu K}\alpha$. Para la determinación de los parámetros de celda y el análisis estructural, los datos de DRX se recogieron con un paso de 0.015° de 2θ a 80° , en un periodo de 12 horas. Los parámetros de red y la estructura se refinaron mediante el método Rietveld utilizando el programa Rietica (12).

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker modelo IFS 113v, en el rango espectral $150\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y con una resolución de 2 cm^{-1} . Para este estudio las muestras fueron finamente pulverizadas, dispersadas en CsI y empastilladas.

Los estudios de difracción de electrones (DE) y de microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizaron en un microscopio JEOL 2010, trabajando a 200 kV . Para su estudio en el microscopio las muestras fueron molidas finamente, dispersadas en propanol y depositadas en una rejilla de cobre recubierta con carbono.

En el caso de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ se analizó su comportamiento termogravimétrico en un equipo Mettler Toledo tomando muestras de $\sim 50\text{ mg}$ que fueron colocadas en crisoles de platino y calentadas con una rampa de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una corriente seca de 15% H_2 en N_2 hasta 900°C .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis, morfología, y contenido en oxígeno.

Los resultados de DRX de polvo indican que hemos obtenido muestras monofásicas de $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$, libres de impurezas y en las que no se detecta la presencia de fase perovskita, para los siguientes rangos composicionales: $0 \leq x \leq 0.40$, cuando $\text{Ln}=\text{La}$; $0 \leq x \leq 0.30$, cuando $\text{Ln}=\text{Nd}$ y $0 \leq x \leq 0.20$ en el caso de $\text{Ln}=\text{Gd}$. Estos resultados implican que hemos conseguido aumentar el rango composicional de estas series con respecto a los descritos en la bibliografía, encontrando que el límite superior para la formación de la disolución sólida se reduce al disminuir el tamaño de la tierra rara.

Además, el microanálisis de rayos X revela que no existen restos de potasio en los compuestos finales. Esto significa que aunque se uti-

liza KNO_3 en la síntesis, a la temperatura a la que se realiza la reacción el K_2O , procedente de la descomposición de KNO_3 , se elimina completamente como ya habían indicado otros autores (9-11).

En cuanto a la morfología de las muestras obtenidas, las micrografías de MEB revelan que se trata de materiales policristalinos constituidos por plaquetas de $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ de largo.

Por su parte, los resultados de la reducción térmica de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ indican que dicha reacción ocurre en dos etapas (Figura 2): una primera a $\approx 450\text{ }^\circ\text{C}$, con una pérdida de masa de $\approx 2.3\%$ y en la que se forman fases no estequiométricas intermedias con contenido en oxígeno ~ 3.5 ; dichas fases probablemente son similares a las descritas por Hayward y colaboradores para el compuesto LaSrCoO_4 , que a esa temperatura se reduce a $\text{LaSrCoO}_{3.5}$ en el que las vacantes de oxígeno se concentran en el plano $[\text{CoO}_2]$ (13). A $\approx 600\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar un segundo proceso de reducción que conduce a la formación de La_2O_3 , SrO y Co metálico. Esta reducción completa de las muestras permite determinar su contenido en oxígeno a partir de la pérdida total de peso. Así encontramos que mientras que el compuesto LaSrCoO_4 es estequiométrico en oxígeno, a medida que el contenido en Sr aumenta ($x > 0$) las muestras presentan una pequeña deficiencia en oxígeno (δ) que crece con el grado de dopaje x (Figura 2). Este resultado, que es similar al que se encuentra en las perovskitas 3D de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ se debe a la poca tendencia que presentan los iones cobalto a alcanzar un estado de oxidación tan alto; y dado que al sustituir el Sr^{2+} por La^{3+} estamos forzando la oxidación de Co^{3+} a Co^{4+} , el sistema reacciona perdiendo oxígeno para reducir el estado de oxidación del cobalto.

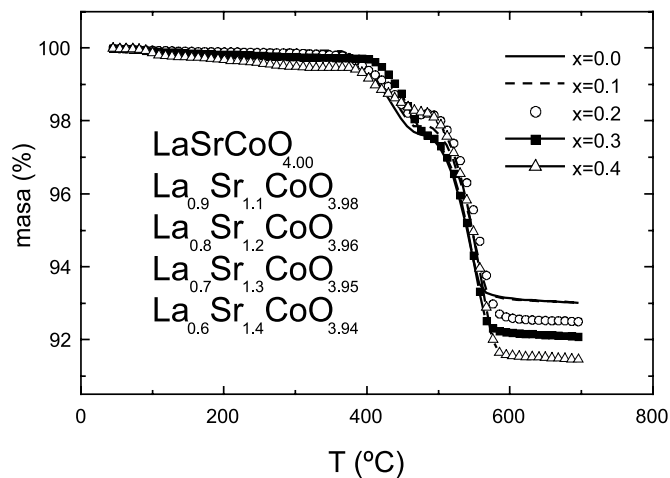


Fig. 2.- Datos termogravimétricos de la reducción de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ con 15% H_2 en N_2 .

3.2 Caracterización mediante DRX

Para realizar los ajustes de los difractogramas de RX en polvo mediante el método Rietveld (Figura 3) hemos utilizado como modelo de partida una estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 , grupo espacial $I4/mmm$, ($n^\circ=139$) y $Z=2$. La forma de los picos se describió con una función pseudo-Voigt y en los pasos finales del refinamiento se incluyeron factores de temperatura isotrópicos para todos los átomos y una orientación preferencial a lo largo del eje de zona $[001]$, situación que es muy frecuente en compuestos estructuralmente anisotrópicos, como los de este caso. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas I y II.

TABLA I: PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd, Gd) OBTENIDOS DEL REFINAMIENTO RIETVELD DE LOS DATOS DE DRX (G.E. I4/mmm CON LOS IONES Ln/Sr EN LA POSICIÓN DE WYCKOFF 4(e), CON COORDENADAS (0,0,z); LOS IONES COBALTO EN LAS POSICIONES 2(a) (0,0,0); O(1) EN 4(e) (0,0,z) Y O(2) EN 4(c) (0,0,5,0). LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR SE INDICA ENTRE PARÉNTESIS.

		x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
	a (Å)	3.8052(6)	3.8023(6)	3.8005(5)	3.8003(7)	3.8002(7)
	c (Å)	12.489(2)	12.511(2)	12.521(2)	12.520(3)	12.523(3)
	V (Å ³)	180.84	180.88	180.84	180.82	180.84
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	O (z)	0.1630(4)	0.1626(4)	0.1620(4)	0.1610(4)	0.1605(5)
	R _{wp}	13.45	13.87	13.27	15.59	15.83
	R _{exp}	12.13	11.96	11.90	11.94	12.52
	G.O.F.	1.23	1.35	1.24	1.71	1.60
	a (Å)	3.7728(5)	3.7718(5)	3.7727(8)	3.7739(1)	-
	c (Å)	12.304(1)	12.359(3)	12.381(3)	12.404(5)	-
	V (Å ³)	175.15	175.83	176.26	176.63	-
$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	O (z)	0.1638(4)	0.1629(5)	0.1623(5)	0.1618(5)	-
	R _{wp}	114.40	14.79	16.29	12.75	-
	R _{exp}	13.14	12.13	14.18	10.16	-
	G.O.F.	1.20	1.49	1.32	1.58	-
	a (Å)	3.7481(4)	3.7490(6)	3.7502(2)	-	-
	c (Å)	12.160(1)	12.230(2)	12.270(2)	-	-
	V (Å ³)	170.845	171.906	172.569	-	-
$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	O (z)	0.1656(3)	0.1646(4)	0.1637(4)	-	-
	R _{wp}	10.04	11.71	11.44	-	-
	R _{exp}	8.04	8.11	8.58	-	-
	G.O.F.	1.56	2.09	1.77	-	-

TABLA II: LONGITUDES DE ENLACE REFINADAS CORRESPONDIENTES A LOS COMPUESTOS $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln: La, Nd, Gd).

		x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
	Co-O(1)x2	2.035(1)	2.034(1)	2.028(1)	2.015(1)	2.010(1)
	Co-O(2)x4	1.902(1)	1.901(1)	1.900(1)	1.900(1)	1.900(1)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	$\frac{\text{Co-O}(1)_{\text{ap}}}{\text{Co-O}(2)_{\text{ec}}}$	1.069	1.069	1.067	1.061	1.057
	La/Sr-O(1 _b)x1	2.458(1)	2.467(1)	2.470(1)	2.482(1)	2.495(1)
	La/Sr-O(1 _a)x4	2.707(1)	2.703(1)	2.700(1)	2.699(1)	2.698(1)
	La/Sr-O(2)x4	2.581(1)	2.586(1)	2.591(1)	2.591(1)	-
	Co-O(1)x2	2.018(1)	2.013(1)	2.010(1)	2.007(1)	-
	Co-O(2)x4	1.885(1)	1.885(1)	1.886(1)	1.886(1)	-
$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	$\frac{\text{Co-O}(1)_{\text{ap}}}{\text{Co-O}(2)_{\text{ec}}}$	1.071	1.067	1.065	1.063	-
	Nd/Sr-O(1 _b)x1	2.418(1)	2.429(1)	2.445(1)	2.451(1)	-
	Nd/Sr-O(1 _a)x4	2.684(1)	2.681(1)	2.682(1)	2.680(1)	-
	Nd/Sr-O(2)x4	2.551(1)	2.564(1)	2.568(1)	2.568(1)	-
	Co-O(1)x2	2.013(1)	2.013(1)	2.009(1)	-	-
	Co-O(2)x4	1.874(1)	1.874(1)	1.875(1)	-	-
$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$	$\frac{\text{Co-O}(1)_{\text{ap}}}{\text{Co-O}(2)_{\text{ec}}}$	1.074(1)	1.074(1)	1.074(1)	-	-
	Gd/Sr-O(1 _b)x1	2.371(1)	2.386(1)	2.398(1)	-	-
	Gd/Sr-O(1 _a)x4	2.669(1)	2.667(1)	2.666(1)	-	-
	Gd/Sr-O(2)x4	2.527(1)	2.541(1)	2.549(1)	-	-

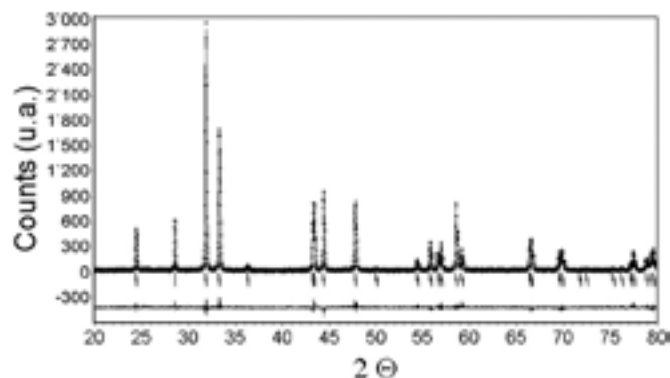


Fig. 3.- Perfil de rayos X en polvo típico de las muestras $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$. Los símbolos + indican los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos en el ajuste; la línea inferior representa la diferencia entre los valores experimentales y los calculados y las barras indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

Como se puede ver en la tabla I, en las tres series el parámetro de celda *c* crece con *x*, siendo dicho aumento más pronunciado en las series que contienen un ión de tierra rara de menor tamaño ($r_{\text{La}^{+3}}=1.216 \text{ \AA} > r_{\text{Nd}^{+3}}=1.163 \text{ \AA} > r_{\text{Gd}^{+3}}=1.107 \text{ \AA}$) (14). Esto se debe a que las capas (Ln/Sr-O-Ln/Sr-O) entre bloques perovskita se expanden cuando los iones Ln^{+3} son reemplazados por iones Sr^{+2} que son considerablemente más grandes ($r_{\text{Sr}^{+2}}=1.30 \text{ \AA}$) (14). Por su parte el parámetro *a* cambia muy poco con el grado de dopaje, probablemente debido a la rigidez impuesta por las capas Ln/Sr-O.

Consecuentemente el volumen de celda *V* sigue la misma tendencia que *c*: aumenta con *x*, tanto más rápidamente cuanto más pequeño es el tamaño de la tierra rara.

Además, para un *x* dado se observa que los parámetros de celda *c*, *a* y el volumen de celda *V* disminuyen linealmente al hacerlo el tamaño del ión de la tierra rara, siguiendo la ley de Vegard.

Por otro lado, aunque los RX no permiten determinar con precisión la posición de los átomos de oxígeno, a partir de la evolución de las distancias de enlace obtenidas de estos refinamientos se pueden deducir aspectos estructurales interesantes. Así, y en primer lugar, cabe destacar que en todos estos compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ los iones cobalto están dentro de los bloques perovskita en posiciones octaédricas distorsionadas tetragonalmente, con dos longitudes de enlace Co-O distintas: una más corta Co-O(2) en el plano *a-b* y otra más larga Co-O(1) a lo largo del eje *c* (Tabla II), de ahí el carácter cuasi-bidimensional de la estructura. Y se observa que al aumentar el grado de dopaje y con ello la proporción de iones de iones Co^{+4} más pequeños ($r_{\text{Co}^{+4}}(\text{H.S.})=0.53 \text{ \AA}$) disminuye la distancia Co-O(1) mientras que la distancia Co-O(2) apenas varía. Por otra parte, al disminuir el tamaño de la tierra rara disminuyen ambas distancias Co-O (Tabla II). Si comparamos las distancias de enlace Co-O obtenidas mediante este refinamiento Rietveld con las distancias calculadas a partir de los radios iónicos de las tablas de Shannon y Prewitt (14), Co^{+3} (espín bajo)-O = 1.945 Å, Co^{+3} (espín alto)-O = 2.01 Å, Co^{+4} (espín alto)-O = 1.93 Å, observamos que en todos los casos las distancias de enlace Co-O(2)_{ecuatorial} son más cortas de lo previsto (enlace sometido a fuerzas de compresión) y que las distancias Co-O(1)_{apical} son mayores que la distancia Co-O teórica (enlace sometido a fuerzas de tensión). También cabe destacar que para los grados de dopaje estudiados, el valor del ángulo Co-O-Co es siempre de 180°.

Otro aspecto interesante es que la magnitud de la distorsión tetragonal, que se puede estimar a partir del cociente [Co-O(1)/Co-O(2)],

disminuye tanto al aumentar el grado de dopaje como, en general, al aumentar el tamaño del ión de la tierra rara (Tabla II). Conviene señalar que la presencia y extensión de esta distorsión tetragonal puede afectar al estado de espín de iones cobalto, e incluso estabilizar configuraciones de estado de espín inusuales, tales como la de espín intermedio (15).

En lo referente a los cationes Ln^{+3} y Sr^{+2} se ha observado que se encuentran en un entorno nonacoordinado con tres distancias de enlace $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}$ diferentes: la distancia más corta corresponde a la del enlace al oxígeno apical $\text{O}(1_b)$ del bloque perovskita, cuatro un poco más largas corresponden a los enlaces con los oxígenos ecuatoriales $\text{O}(2)$ y las distancias más largas de todas son las del enlace a los cuatro átomos de oxígeno $\text{O}(1_a)$ de su propia capa $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}$. Como resultado, las capas $\text{Ln}/\text{Sr}-\text{O}$ no son realmente planas, sino que están ligeramente onduladas, sobre todo a medida que disminuye el tamaño medio de los iones Ln/Sr .

3.3. Caracterización mediante espectroscopía de IR

Si estos compuestos pertenecen realmente al grupo espacial $I4/mmm$ presentarán siete modos de vibración activos en infrarrojo ($3A_{2u} + 4E_u$) (16). Los modos E_u son vibraciones en el plano cristalográfico ab , mientras que los modos A_{2u} son vibraciones a lo largo del eje cristalográfico c .

Comparando nuestros espectros de IR con los encontrados en la bibliografía para compuestos con este tipo de estructura hemos podido hacer una asignación de todos los modos de vibración (Figura 4), resultados que ratifican la simetría de estos materiales. En estos espectros de IR las bandas que aparecen a $\nu \geq 400 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones del enlace $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$, mientras que las bandas a $\nu \leq 400 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones del enlace $[(\text{Ln}/\text{Sr})_2\text{O}_2]$ y vibraciones de red.

La única anomalía observada en estos espectros de IR es que en el caso de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ el máximo correspondiente a la vibración de tensión asimétrica $\text{Co}-\text{O}(2)-\text{Co}$ ($\nu \approx 650-700 \text{ cm}^{-1}$) aparece desdoblado (Figura 4). Esta anomalía también la presenta el compuesto LaCoO_3 y se ha atribuido a una distorsión Jahn-Teller dinámica de los cationes Co^{+3} en espín intermedio (17), situación que también podría estar presente en estos compuestos 2D.

Por otro lado se observa que al aumentar el contenido en Sr^{+2} de las muestras la intensidad de los espectros disminuye, lo que se relaciona con el aumento de la conductividad de estos materiales. Además, al crecer x las vibraciones de enlace $\text{Co}-\text{O}(2)-\text{Co}$ se desplazan hacia números de onda menores, variación que se puede justificar teniendo en cuenta el aumento de la distancia de enlace $\text{Co}-\text{O}(2)_{\text{ecuatorial}}$ con el grado de dopaje.

En cuanto a la influencia de la tierra rara, si comparamos los espectros correspondientes a distintos compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ de igual x observamos un desplazamiento de las vibraciones del enlace $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ hacia números de onda tanto mayores cuanto menor es el tamaño de la tierra rara (Figura 4). Este desplazamiento se puede justificar por la disminución de la distancia de enlace $\text{Co}-\text{O}(2)_{\text{ecuatorial}}$ al disminuir el tamaño de la tierra rara, observándose nuevamente una concordancia entre los resultados de IR y de RX.

3.4. Caracterización microestructural

Para realizar la caracterización microestructural de estos materiales hemos utilizado las técnicas de difracción de electrones (DE) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

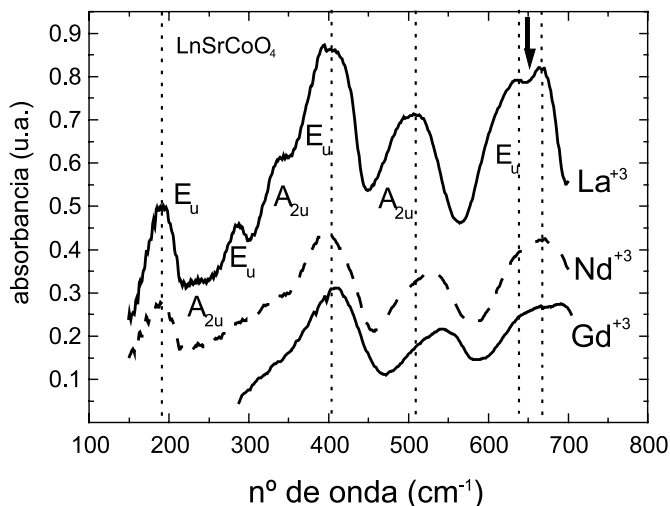


Fig. 4.- Espectros de IR de los compuestos LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$ y Gd^{+3}). La flecha señala el desdoblamiento de la banda E_u en el caso del compuesto de lantano.

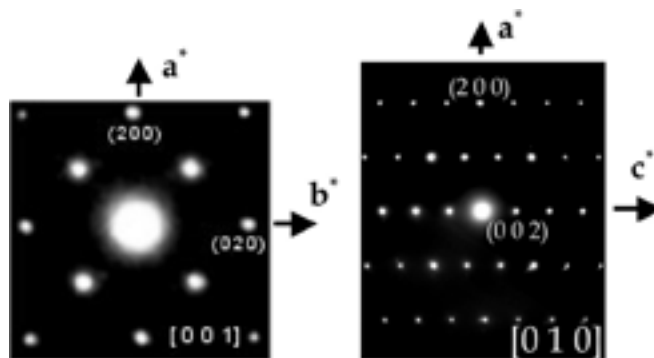


Fig. 5.- Diagramas de difracción de electrones típicos de los compuestos $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[001]$ y (b) $[010]$.

En este contexto, los diagramas de DE de diferentes microcristales y correspondientes a distintas orientaciones se pueden indexar en base a una celda tetragonal, grupo espacial $I4/mmm$, lo que corrobora los datos obtenidos mediante DRX. Además no se detecta la presencia de ninguna reflexión extra, ni desdoblamiento de los máximos de difracción ni ningún fenómeno atribuible a complejidades microestructurales extra.

En la Figura 5 se muestran, a modo de ejemplo, dos diagramas de difracción de electrones típicos de estos compuestos.

En cuanto a los estudios MET realizados para intentar detectar la presencia de posibles intercrecimientos de perovskita u otras fases RP, que en este tipo de estructuras aparecen normalmente a lo largo del eje c (18), estos se han centrado principalmente en orientaciones en las que este eje estuviese en el plano de proyección. No obstante, estos estudios se vieron limitados por el hecho de que cuando los microcristales se orientan a lo largo de ejes de zona $[\text{uv}0]$ es muy difícil encontrar áreas suficientemente delgadas para obtener buenas imágenes. Por ello, las micrografías que se obtuvieron en el microscopio de 200 kV no fueron muy reveladoras, si bien en algunos microcristales de muestras con $x > 0$ se llegó a detectar la presencia de defectos de apilamiento en zonas bien delimitadas. Seguimos realizando estudios para elucidar la naturaleza exacta de dichas regiones defectuosas, probablemente intercrecimientos, que son muy frecuentes en este tipo de compuestos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación recibida, Proyecto FEDER-MAT2001-3749.

REFERENCIAS

1. M.A. Señarís-Rodríguez, J.B. Goodenough, "Magnetic and Transport Properties of the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$)", *J. Solid State Chem.* **118** [2] 323-336 (1995).
2. C.N.R. Rao, O. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly, S. Nagabhushana, "Itinerant Electron Ferromagnetism in Strontium(2+), Calcium(2+), and Barium(2+)-doped Rare-Earth Orthocobaltites ($\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$)", *J. Solid State Chem.* **22** [3] 353-360 (1977).
3. V.G. Bhide, D.S. Rajora, G.R. Rao, C.N.R. Rao, "Mossbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibriums and the Localized-Collective Electron Transition in Lanthanum Cobaltate", *Phys. Rev. B* **6** [3] 1021-1032 (1972).
4. Y. Kaga, Y. Ohno, K. Tsukamoto, F. Uchiyama, M.J. Lain, T. Nakajima, T. Yanagisawa, "Relationships between the Gas Permeabilities and the Microstructures of Plasma Sprayed Oxide Layer", *Solid State Ionics* **40-41** [Pt. 2] 1000-1002 (1990).
5. S.N. Ruddlesden, P. Popper, "New Compounds of the K_2NiF_4 -type", *Acta Cryst.* **10** 538-539 (1957).
6. T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, "Electrical Properties of Lanthanum Strontium Cobalt Oxide ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$). I. Structure, Electrical Conductivity, and Seebeck Coefficient of Single Crystals ($x=0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5)", *J. Phys. Chem. Solids* **49** [12] 1403-1408 (1988).
7. G. Demazeau, P. Courbin, G. Le Flem, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J.L. Soubeyrou, I.G. Main, G.A. Robins, "Structural and Magnetic Properties of Cobalt Lanthanum Strontium Oxide: A Discussion of the Electronic Structure of Trivalent Cobalt", *New J. Chem.* **3** [3] 171-174 (1979).
8. Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda, A. Nakamura, "Spin-State Transition in Layered Perovskite Cobalt Oxides: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$)", *Phys. Rev. B* **55** [22] R14725-R14728 (1997).
9. J.P. Deloume, J.P. Scharff, P. Marote, B. Durand, A. Abou-Jalil, "Molten Alkali Metal Oxonitrates, a Liquid State for Nanosized Perovskite Phase Elaboration", *J. Mater. Chem.* **9** [1] 107-110 (1999).
10. A. Mehta, R. Berliner, R.W. Smith, "The Structure of Yttrium Cobaltate from Neutron Diffraction", *J. Solid State Chem.* **130** [2] 192-198 (1997).
11. D.M. Pooke, M.G. Buckley, M.R. Presland, J.L. Tallon, "Bulk Superconducting Yttrium Barium Cuprate ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) and Yttrium Barium Cuprate ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$) Prepared in Oxygen at 1 atm", *Phys. Rev. B* **41**[10-A] 6616-6620 (1990).
12. C.J. Howard, H. Hunter, B.A. Rietica, "A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", Australian Nuclear Science and Technology Organization Lucas Heights Research Laboratories.
13. M.A. Hayward, M.J. Rosseinsky, "Anion Vacancy Distribution and Magnetism in the New Reduced Layered Co(II)/Co(I) Phase $\text{LaSrCoO}_{3.5-x}$ ", *Chem. Mater.* **12** [8] 2182-2195 (2000).
14. R.D. Shannon, C.T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Cryst. Section B* **25** [Pt. 5] 925-46 (1969).
15. G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard, P. Hagenmuller, "Stabilization of Unusual Electronic Configurations of Transition Elements in Elongated Six-coordinated Oxygen Sites of a Potassium Tetrafluoronickelate(II) Structure", *J. Solid State Chem.* **54** [3] 389-399 (1984).
16. M. Daturi, G. Busca, E. Magnone, M. Ferretti, "FT-IR Skeletal Study of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($R = \text{Ln}$ or Y) and $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ Cuprate Powders", *J. Solid State Chem.* **119** [1] 36-44 (1995).
17. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokua, "Local Lattice Distortion during the Spin-state Transition in LaCoO_3 ", *Phys. Rev. B* **58** [11] 6862-6870 (1998).
18. G. Van Tendeloo, "High Resolution Electron Microscopy Materials Research", *J. Mater. Chem.* **8** [4] 797-808 (1998).

