



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Caracterización de las propiedades estructurales,
eléctricas y magnéticas de las perovskitas dobles
 Ca_2TiMO_6 M= (Fe, Ru).

Laura Vanessa Parra Mesa

2025

Caracterización de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las perovskitas dobles Ca_2TiMO_6 $M = (\text{Fe}, \text{Ru})$

Laura Vanessa Parra Mesa

Tesis como requisito parcial para optar al título de: Magister en Ciencias Física

Línea de Investigación: Nuevos Materiales

Grupo de Investigación: Grupo de Física de Nuevos Materiales

Director:

PhD. Jairo Roa Rojas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2025

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi profundo reconocimiento a quienes han sido clave en el desarrollo de este trabajo: a mi director de tesis, el profesor Jairo Roa Rojas, del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, por su guía, confianza y contribuciones a este trabajo; al profesor Carlos Arturo Parra Vargas, de la Escuela de Física de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por su colaboración en las mediciones de magnetización; al profesor Crispulo Enrique Deluque Toro, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Magdalena, por su contribución en los cálculos de la estructura electrónica; a los técnicos de los equipos de medición, Miriam Calle Aristizábal, Johon Frey Pavas Arias y Cristian Álvarez, por su dedicación y asistencia; a mi familia, cuyo apoyo incondicional ha sido la base de mi crecimiento personal y profesional; a mi amigo Benjamín Marcos, por su constante respaldo y motivación a lo largo de este proceso, y a todos quienes, de alguna manera, contribuyeron a la realización de este trabajo, les extiendo mi más sincero agradecimiento.

TABLA DE CONTENIDO.

Capítulo 1-Marco Teórico	1
1.1 Las perovskitas: estructura y propiedades	1
1.1.2 Perovskitas dobles	2
1.2 Distorsiones	3
1.2.1 Distorsiones octaédricas	3
1.2.2 Inclinación de los octaedros	4
1.3 Propiedades de los materiales	6
1.3.1 Propiedades eléctricas	6
1.3.2 Respuesta magnética	8
1.3.3 Magnetización	10
Capítulo 2-Técnicas experimentales	11
2.1 Síntesis por reacción sólida	11
2.1.1 Cálculo	12
2.1.2 Calcinación	13
2.1.3 Sinterización	13
2.1.4 Crecimiento de grano	14
2.2 Caracterización estructural	14
2.2.1 Difracción de rayos-X	14
2.2.2 Refinamiento Rietveld	16
2.2.3 Morfológica superficial	17
2.2.4 Respuesta óptica	19
2.2.5 Respuesta eléctrica	21
2.2.6 Respuesta magnética	22
Capítulo 3-Resultados	25
3.1 Caracterización estructural y microestructural	27
3.2. Morfología superficial y composición	33
3.3. Reflectancia difusa y análisis del gap óptico	36
3.4 Características eléctricas	39
3.5 Respuesta magnética	45
3.6 Estructura electrónica DFT	49
Conclusiones	55
Bibliografía	57
Anexos	63

ABSTRACT

Characterization of the structural, electrical and magnetic properties of Ca_2TiMO_6 M= (Fe, Ru) double perovskites.

The perovskite materials $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ and $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ exhibit promising properties for spintronics applications, with distinct structural, electronic, and magnetic behaviors. Both materials crystallize in a monoclinic $\text{P}2_1/\text{n}$ space group, forming ordered superstructures through the cation arrangement. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ demonstrates ferromagnetic behavior, with half-metallicity arising from strong 4d-Fe and 2p-O hybridizations, leading to metallic conductivity for one spin orientation, while the other remains semiconducting with a band gap of 2.3 eV, influenced by 3d-Fe and 3d-Ti states in the conduction band. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ presents magnetic irreversibility and weak ferromagnetic hysteresis, attributed to Ru^{4+} spin canting due to octahedral distortions, alongside an optical band gap of 0.89 eV, confirming semiconducting behavior. Electrical transport analyses reveal variable range hopping at low temperatures and small polaron hopping at high temperatures, with I-V characteristics showing varistor-type behavior. Band structure calculations confirm half-metallic behavior, with 4d- Ru^{4+} orbitals crossing the Fermi level in the spin-down configuration, while spin-up polarization remains semiconducting, governed by strong spin-orbit coupling effects. These findings highlight the multifunctionality of both materials, with $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ displaying robust ferromagnetic half-metallicity, whereas $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ combines half-metallicity with semiconducting transport mechanisms, making them valuable candidates for future spintronic devices.

Keywords: perovskite, spintronics, band structure, semiconducting, ferromagnetic half-metallicity.

RESUMEN

Caracterización de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las perovskitas dobles Ca_2TiMO_6 $M = (\text{Fe}, \text{Ru})$.

Los materiales tipo perovskita $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ exhiben propiedades prometedoras para aplicaciones en espintrónica, con comportamientos estructurales, electrónicos y magnéticos diferenciados. Ambos materiales cristalizan en un grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, formando superestructuras ordenadas mediante la disposición catiónica. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ presenta comportamiento ferromagnético, con medio-metalicidad originada por fuertes hibridaciones entre los orbitales 4d-Fe y los estados 2p-O, lo que da lugar a una conductividad metálica para una orientación de espín, mientras que la otra se mantiene semiconductor con un band gap 2.3 eV, influenciada por la contribución de estados 3d-Fe y 3d-Ti en la banda de conducción. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ muestra irreversibilidad magnética y una débil histéresis ferromagnética, atribuida al acantamiento de los espines Ru^{4+} debido a las distorsiones octaédricas, junto con un band gap de 0.89 eV, lo que confirma su comportamiento semiconductor. Los análisis de transporte eléctrico revelan transporte por salto de rango variable a bajas temperaturas y salto de pequeño polarón a altas temperaturas, con curvas I-V que exhiben comportamiento tipo varistor. Los cálculos de estructura de bandas confirman la medio-metalicidad, con orbitales 4d- Ru^{4+} cruzando el nivel de Fermi en la configuración de espín descendente, mientras que la polarización de espín ascendente se mantiene semiconductor, gobernada por fuertes efectos de acoplamiento espín-órbita. Estos hallazgos destacan la multifuncionalidad de ambos materiales, con $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ exhibiendo una robusta medio-metalicidad ferromagnética, mientras que $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ combina medio-metalicidad con mecanismos de transporte semiconductores, lo que los posiciona como candidatos valiosos para futuros dispositivos espintrónicos.

Palabras clave: perovskita, espintrónica, estructura de bandas, semiconductor, medio-metalicidad ferromagnética.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Las perovskitas: estructura y propiedades

Los materiales tipo perovskita han sido ampliamente estudiados desde 1839 tras el descubrimiento por parte de Gustav Rose del Titanato de Calcio CaTiO_3 en los montes Urales en Rusia, siendo estos posteriormente nombrados “Perovskitas” en honor al mineralogista Ruso Lev Aleksevich von Perovski [1].

Las perovskitas forman parte de los materiales cerámicos que exhiben una disposición atómica particular delineada por la fórmula general ABX_3 . Los cationes metálicos A y B, normalmente están configurados de tal manera que A es el que mayor radio atómico tiene y se encuentra localizado en el centro de la celda cúbica, debido a esto es normal que sean en general metales pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras. El catión B, ocupa los 8 vértices de la celda cúbica siendo típicamente un metal de transición, mientras que los aniones no metálicos X, típicamente oxígeno o elementos halógenos como flúor, cloro o bromo, se sitúan en el centro de las aristas de la misma celda unitaria. [2]

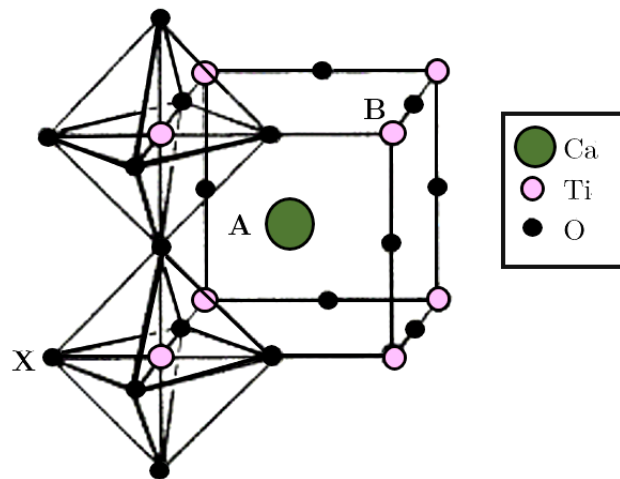


Figura 1- Estructura tipo perovskita de CaTiO_3 [2]

La estructura tipo perovskita de fase de mayor simetría ocupa el grupo espacial Pm3m en el que los iones están perfectamente empaquetados y sus radios iónicos siguen la relación de la ecuación (1) donde r_A , r_B y r_x son los radios iónicos de A, B y X. Para estudiar la estabilidad de las perovskitas, Goldschmidt propuso el factor de tolerancia t_F y el factor octaédrico μ . El factor de tolerancia indica el estado de distorsión y el factor octaédrico está determinado por la relación de $\frac{r_B}{r_x}$ para el octaedro BX₆. En general para la estructura cúbica de perovskita, t cae entre 0,9 y 1,0, mientras que el rango de 0,71-0,90 exhibe estructuras tetragonales y ortorrómbicas. Muchas propiedades de las perovskitas se ven afectadas por distorsiones estructurales y, como consecuencia, se puede utilizar la sustitución parcial o total de cationes y/o aniones para ajustar las propiedades físicas. [3]

$$t_F = \frac{\langle r_A \rangle + r_x}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_x)} \quad (1)$$

1.1.2 Perovskitas dobles

Las perovskitas dobles tienen la fórmula general $AA'BB'X_6$, en la que las primas representan a diferentes iones. La estructura de la perovskita se puede describir como un marco de octaedros BX₆ compartidos en los vértices que contiene cationes A en sitios de 12 coordenadas. Se conocen tres tipos de configuraciones para los cationes B: aleatoria, de sal de roca y en capas, las dos últimas son disposiciones ordenadas como se puede observar en la figura 2. En algunas situaciones se observa que el orden no es completo. [4]

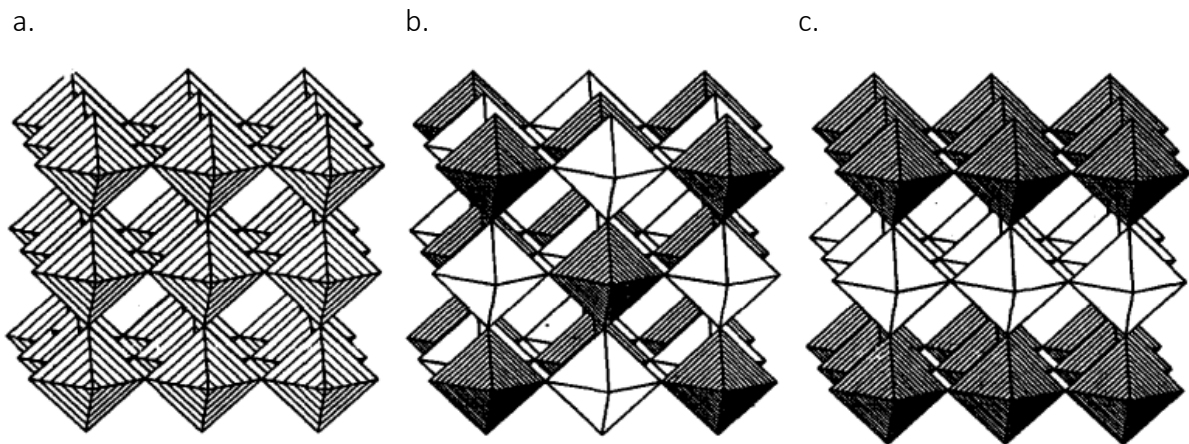


Figura 2- a. Aleatorio b. Sal de Roca y c. arreglo de capas de cationes B [4]

Al igual que en el caso de las perovskitas simples un factor importante que determina la estructura de las perovskitas dobles es el factor de tolerancia, para las perovskitas de forma $AA'B'B'O_6$ se puede representar como en la ecuación (2) y para un caso particular que es el de las perovskitas de forma $A_2BB'O_6$ dicho factor se puede expresar como en la ecuación (3). [5]

$$t_F = \frac{\frac{r_A + r_{A'}}{2} + r_B}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \quad (2)$$

$$t_F = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \quad (3)$$

El factor de tolerancia indica la correspondencia entre las distancias de enlace A–O y B–O/B'–O. La correspondencia ideal ocurre para $t \approx 1$, cuando la estructura es cúbica con el parámetro de red el doble que el de la perovskita cúbica primitiva, el grupo espacial es $Fm\bar{3}m$: Para $t > 1$ o $t < 1$, las estructuras de las perovskitas dobles están distorsionadas y tienen una simetría menor. Al igual que para las perovskitas ABO_3 simples, la distorsión que ocurre con mayor frecuencia se debe a la inclinación de los octaedros $BO_6/B'O_6$. [6]

1.2 Distorsiones

Las perovskitas pueden experimentar una amplia gama de distorsiones en su estructura cristalina, y estas distorsiones pueden derivar en diferentes propiedades físicas y químicas. Aquí se presentan algunas distorsiones comunes y cómo afectan a las perovskitas:

1.2.1 Distorsiones octaédricas

Los octaedros BO_6 que rodean al catión A en la estructura tipo perovskita pueden experimentar distorsiones que involucran cambios dentro de la estructura, afectando la longitud y los ángulos del octaedro, esto se puede ver representado en la figura 3 [7].

Algunos trabajos han mostrado que dichas distorsiones pueden tener una repercusión en la energía del band gap. [8] así como en la ferroelectricidad [9], no obstante, la comprensión a nivel atómico de las distorsiones octaédricas ha sido un desafío ya que requiere mediciones precisas de las posiciones atómicas del oxígeno [10]

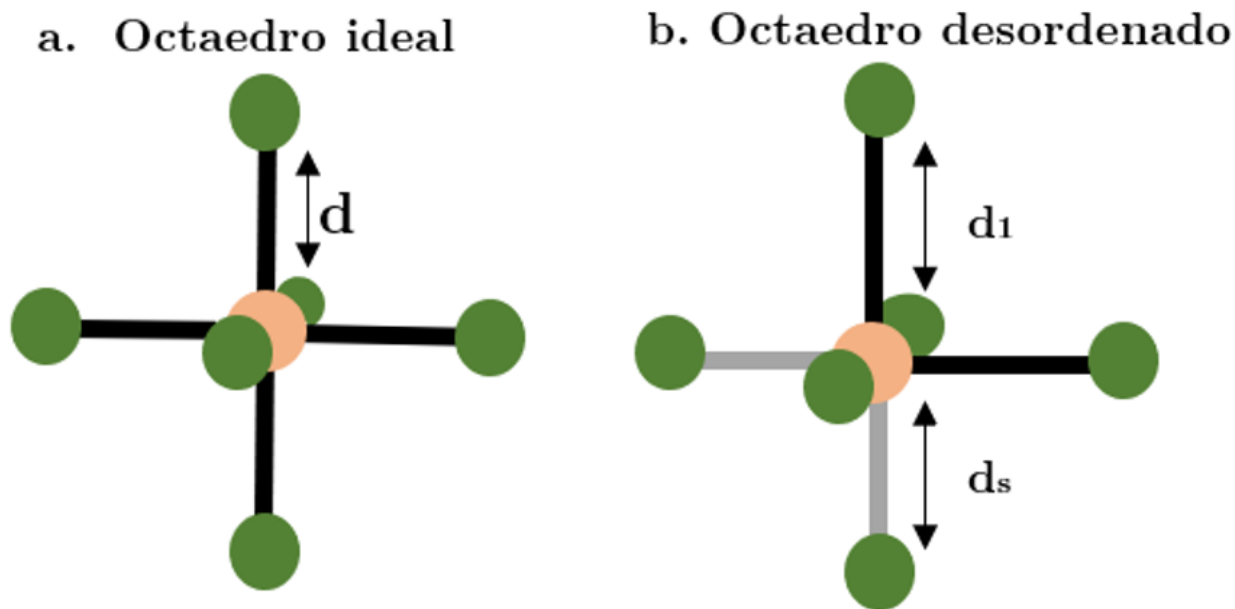


Figura-3. Representación de un octaedro ideal y b. octaedro desordenado con d_1 diferente a d_s [7]

1.2.2 Inclinación de los octaedros

En algunas perovskitas, los octaedros BX_6 pueden inclinarse o rotar, lo que en inglés se conoce como “tilting”. Esto puede ser causado debido a que el catión A es grande o por las interacciones que se dan entre los octaedros adyacentes. La inclinación de los octaedros tiene una influencia en las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de la perovskita. [11]

El método comúnmente aceptado para clasificar estas inclinaciones y además revelar fases de baja simetría en la estructura de la perovskita es un análisis geométrico simple de las posibles rotaciones de los ocho octaedros ubicados en dos planos [12]. Para este análisis, Glazer [13] introdujo la siguiente notación: “ $a^\pm b^\pm c^\pm$ ”, donde las letras a, b y c representan las magnitudes de las rotaciones sobre los ejes ortogonales del sistema de coordenadas cúbico y los superíndices “ \pm ” especifican el sentido de rotación de los octaedros adyacentes dispuestos a lo largo del eje correspondiente. [14]

En la Figura 4 se muestra una vista mirando hacia abajo por el eje z de ocho octaedros en ambos sistemas de inclinación. En esta figura se ve que la rotación de un octaedro genera que cuatro de los seis octaedros vecinos roten en sentido opuesto. Esto, a su vez, hace que todos los octaedros en el plano (001) roten con la misma magnitud que el primer octaedro. Los dos octaedros vecinos finales, conectados a lo largo del eje z, no están acoplados de la misma manera y pueden rotar independientemente. Si estos dos octaedros vecinos finales

rotan en la misma dirección, como en la Figura 4(a), resulta el sistema de inclinación $a^0a^0c^+$. Si rotan en la dirección opuesta, como en la Figura 4(b), resulta el sistema de inclinación $a^0a^0c^-$. Las estructuras más complicadas en las que se debe considerar la inclinación independiente en más de dos capas no se describen mediante la notación de Glazer. [15]

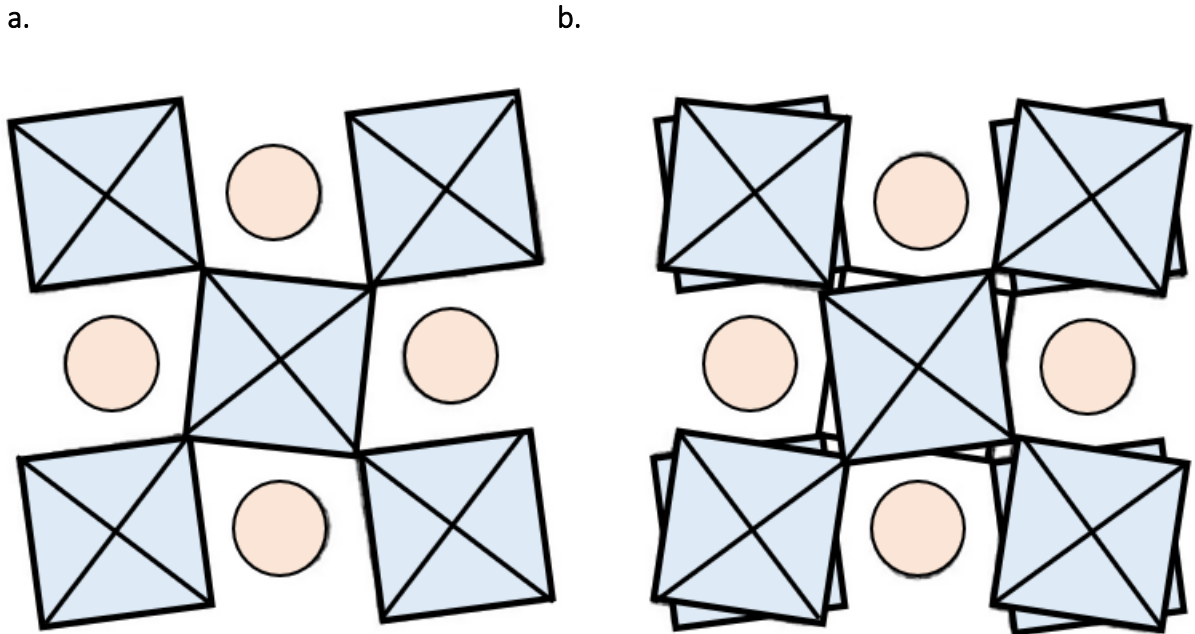


Figura 4- a. El sistema $a^0a^0c^+$ b. el sistema $a^0a^0c^-$ [15]

Glazer identificó 23 variantes de posibles inclinaciones de los octaedros y asignó un grupo espacial a cada configuración, estableciendo así distintos subgrupos espaciales, como se presenta en la tabla 1.

Basándose en la clasificación de Glazer, Woodward desarrolló un esquema para las perovskitas dobles tipo $A_2BB'X_6$, en el que analizó las 23 posibles inclinaciones y determinó 12 grupos espaciales que describen las distorsiones estructurales en estos materiales.

N°	Sistema Glazer	Grupos espaciales	N°	Sistema Glazer	Grupos espaciales
• 3 inclinaciones					
1	$a^+b^+c^+$	Immm(71)	8	$a^+b^-c^-$	P2 ₁ /m (11)
2	$a^+b^+b^+$	Immm(71)	9	$a^+a^-c^-$	P2 ₁ /m (11)
3	$a^+a^+a^+$	Im-3 (204)	10	$a^+b^-b^-$	Pnma (62)
4	$a^+b^-c^-$	Pmmn (59)	11	$a^+a^-a^-$	Pnma (62)
5	$a^+a^-c^-$	P4 ₂ /nmc (137)	12	$a^-b^-c^-$	F-1 (2)
6	$a^+b^+b^-$	Pmmn (59)	13	$a^-b^-b^-$	I ₂ /a (15)
7	$a^+a^+a^-$	P4 ₂ /nmc (137)	14	$a^-a^-a^-$	R-3c (167)
• 2 inclinaciones					
15	$a^0b^+c^+$	Immm (70)	18	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)
16	$a^0b^+b^+$	I4/mmm (139)	19	$a^0b^-c^-$	I2/m (12)
17	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)	20	$a^0b^-b^-$	Imma (74)
• 1 inclinación					
21	$a^0a^0c^+$	P4/mbm (127)	22	$a^0a^0c^-$	I4/mcm (140)
• 0 inclinaciones					
23	$a^0a^0a^0$	Pm-3m (221)			

Tabla 1- Clasificación de grupos espaciales según Glazer [16].

1.3 Propiedades de los materiales

Los materiales presentan propiedades diversas, definidas por su estructura y composición. En el estudio de las perovskitas, algunas de estas propiedades resultan especialmente relevantes, y aquí se exploran algunas de aquellas fundamentales para su comportamiento y aplicaciones.

1.3.1 Propiedades eléctricas

La respuesta de un material a la aplicación de fuerzas y campos eléctricos depende de la disposición de sus átomos, la naturaleza de sus enlaces y, en particular, la movilidad de sus electrones.

En este contexto se van a explorar tres tipos de materiales: conductores, semiconductores y aislantes, como se puede ver en la figura 5.

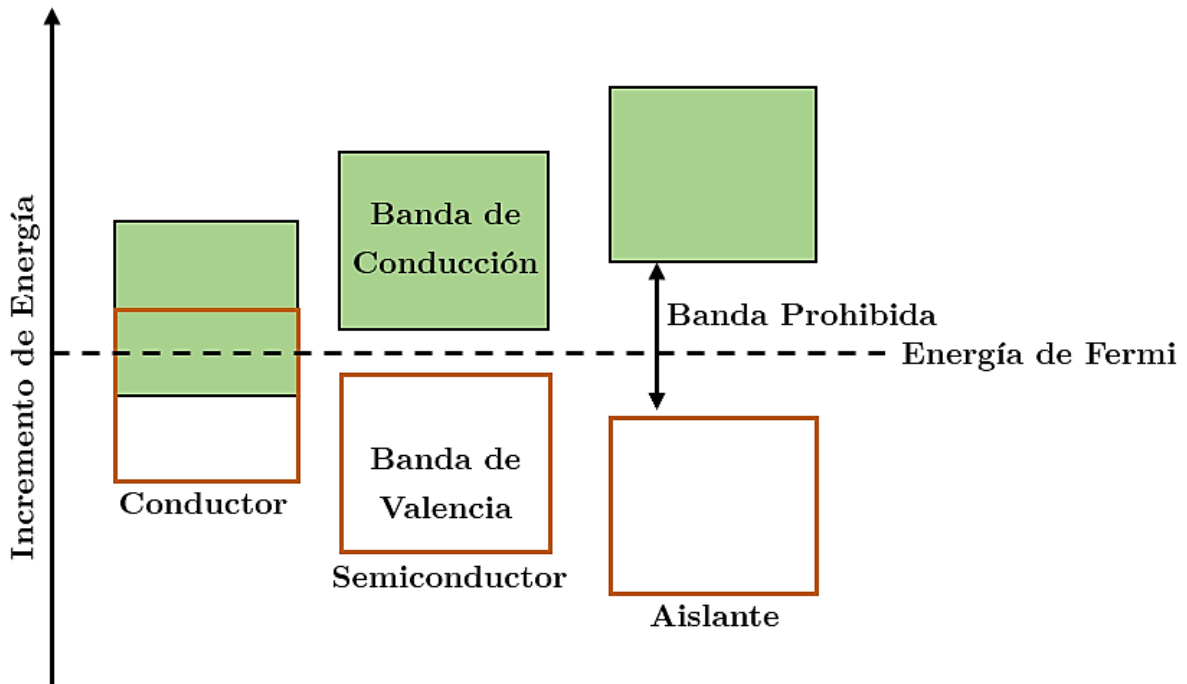


Figura 5- Diagrama de bandas de energía [17]

En la figura 5 se reproduce un diagrama de bandas de energía que representa cómo los electrones están distribuidos en un material y cómo responden a un campo eléctrico. A continuación, se explica cada uno de estos materiales:

Conductores

En los materiales conductores, las bandas de valencia y conducción se encuentran solapadas, lo que permite a los electrones desplazarse libremente sin requerir energía adicional para ir de una banda a la otra. Ejemplos típicos de conductores incluyen metales como el cobre, la plata y el oro, donde la alta movilidad electrónica favorece una conducción eficiente de corriente eléctrica. Además, en estos metales, los electrones están ligeramente unidos a sus respectivos átomos, facilitando aún más su movimiento dentro de la estructura cristalina. [18]

Semiconductores

En los semiconductores, la banda de valencia y la banda de conducción están separadas por una pequeña brecha de energía (conocida como band gap), generalmente en el rango de 0,1 a 5 eV. A temperatura ambiente, algunos electrones pueden obtener suficiente energía térmica para saltar a la banda de conducción, lo que les permite participar en el transporte de corriente. Sin embargo, la conductividad de los semiconductores puede modificarse mediante la adición de impurezas (dopaje) o la aplicación de luz o calor. Ejemplos de semiconductores incluyen el silicio (Si) y el arseniuro de galio (GaAs), materiales clave en la fabricación de dispositivos electrónicos como transistores, diodos y celdas solares.[20]

Aislantes

En los aislantes, la brecha de banda es muy grande (generalmente mayor a 5 eV), lo que impide que los electrones de la banda de valencia adquieran suficiente energía para saltar a la banda de conducción. Como resultado, los aislantes presentan una conductividad prácticamente nula en condiciones normales. Materiales como el vidrio, el cuarzo y los polímeros son ejemplos de aislantes utilizados en aplicaciones donde es necesario evitar el flujo de corriente eléctrica, como en el recubrimiento de cables y la fabricación de dispositivos electrónicos.[21]

1.3.2 Respuesta magnética

En los materiales magnéticos, las interacciones de atracción y repulsión pueden interpretarse en función de dipolos magnéticos. De manera que estos materiales se clasifican en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos, dependiendo de la organización de sus dipolos magnéticos tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético externo. [22]

La figura 6 muestra diagramas que representan estas cinco situaciones, que pueden describirse de la siguiente forma:

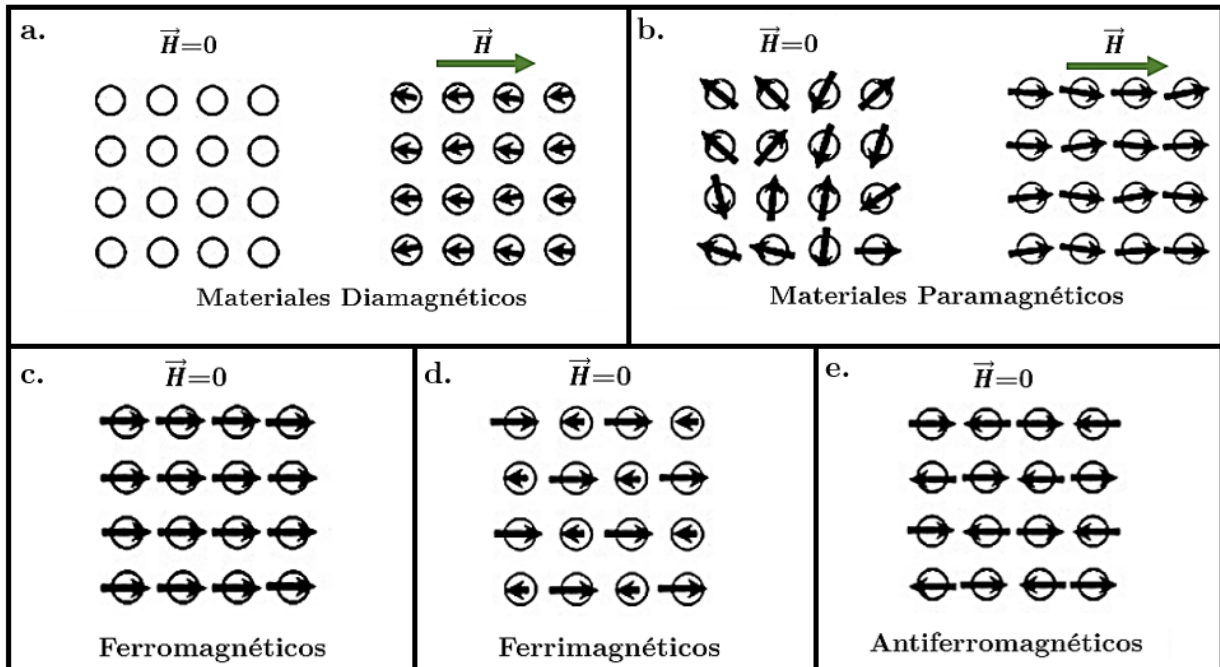


Figura 6- Representación de los materiales magnéticos a. Materiales Diamagnéticos, b. Materiales Paramagnéticos, c. Ferromagnéticos, d. Ferrimagnéticos, e. Antiferromagnéticos.[22]

- a. Materiales Diamagnéticos: se considera que un material es diamagnético si no tiene dipolos magnéticos en ausencia de un campo externo y tiene dipolos inducidos débiles en presencia de un campo. La magnetización de este tipo de materiales responde en la dirección opuesta al campo externo.
- b. Materiales paramagnéticos: Si los dipolos de un material están inicialmente orientados aleatoriamente y, al aplicar un campo externo, se alinean en su misma dirección, el material se considera paramagnético. Sin embargo, las interacciones magnéticas en estos materiales son muy débiles. Aunque también existe un grupo de materiales llamados *Superparamagnéticos* en los cuales el momento magnético de todas las partículas actúa como un solo "superdipolo" que se puede alinear fuertemente con un campo externo.
- c. Materiales ferromagnéticos: Los dipolos magnéticos existen tanto en ausencia como en presencia de un campo externo y mantienen un orden de largo alcance. A nivel macroscópico, este tipo de material presenta un momento magnético permanente. Además, la diferencia en la fuente del momento magnético neto permite distinguir entre ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo.

- d. **Materiales Ferrimagnéticos:** En un material ferrimagnético, los dipolos magnéticos más débiles están alineados de forma antiparalela con los dipolos adyacentes más fuertes. Esta configuración se mantiene incluso en ausencia de un campo magnético externo.
- e. **Materiales Antiferromagnéticos:** En un material antiferromagnético, los dipolos adyacentes se alinean de forma antiparalela en ausencia de un campo externo, anulándose entre sí. En términos generales, los materiales magnéticos se definen por sus propiedades ferromagnéticas o ferrimagnéticas.[23]

1.3.3 Magnetización

La Figura 7 muestra una curva de magnetización representativa de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, resaltando las posiciones clave asociadas con la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_r) y la coercitividad (H_c), que define la intensidad del campo necesario para anular la magnetización [22].

Asimismo, la figura evidencia que, a diferencia del comportamiento histérico propio de los materiales ferromagnéticos (rojo), las nanopartículas superparamagnéticas exhiben una respuesta sigmoidea ante el campo externo, sin presencia de histéresis (verde). También se representan las respuestas de las nanopartículas paramagnéticas (azul) y diamagnéticas (negro).

Por otro lado, la magnetización de saturación (M_s) varía con la temperatura, alcanzando su valor máximo a 0 K, cuando las vibraciones térmicas disminuyen y la aleatorización de los momentos magnéticos se reduce.

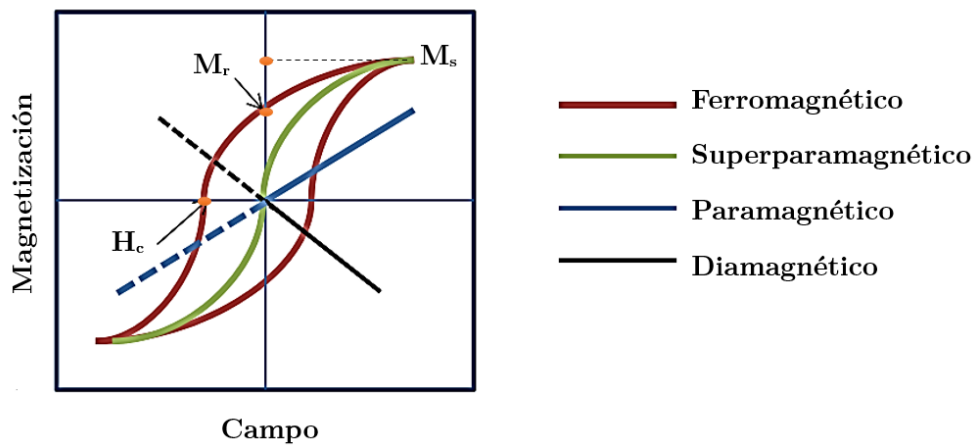


Figura 7-Comportamiento magnético bajo la influencia de un campo aplicado.[22]

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1 Síntesis por reacción sólida

La síntesis por reacción sólida es un proceso en el que se aplica energía térmica a una mezcla de óxidos en polvo compactados, teniendo en cuenta factores como la temperatura, la presión, el tamaño de partícula y el empaquetamiento. Durante la síntesis, los óxidos precursores en estado sólido experimentan una serie de transformaciones que los llevan de una fase inicial a una fase característica del material deseado. Para lograrlo, se emplea un tratamiento térmico a altas temperaturas, lo que permite obtener una fase pura y optimizar las propiedades del material final.[24]

El método de síntesis por reacción sólida aplicado a las perovskitas, implica varias etapas importantes, como:

- secar y pesar los óxidos precursores.
- macerar y prensar.
- calcinar y sinterizar.

Estas etapas influyen significativamente en la estructura cristalina, la pureza del compuesto y el tamaño de grano final del material. En la figura 8 se ilustran estos distintos procesos.

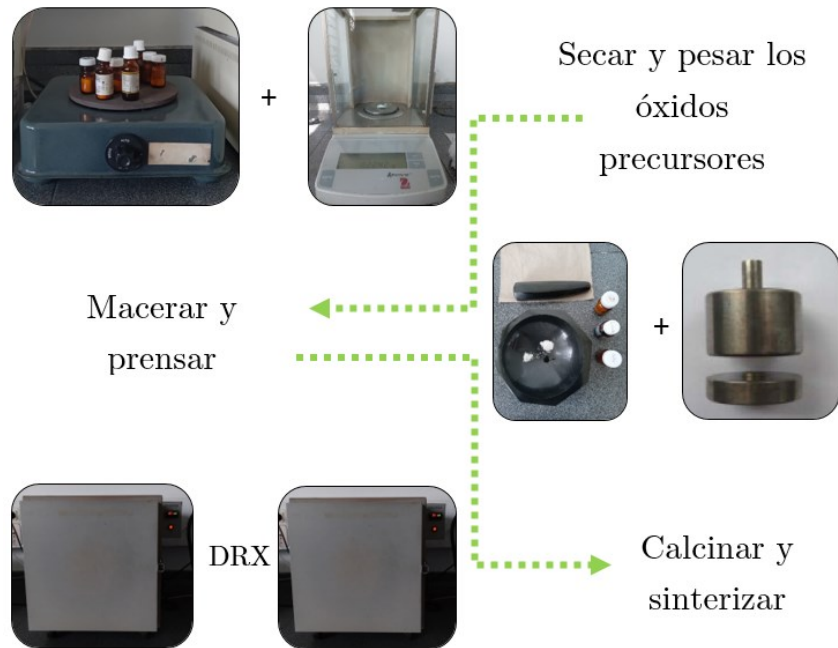
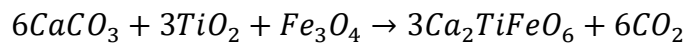


Figura 8- Proceso de preparación de muestras y síntesis.

Es importante tener en cuenta que antes de llevar a cabo la fase experimental de la síntesis se deben considerar aspectos teóricos como el índice de inestabilidad global y el posterior cálculo estequiométrico que se presenta a continuación.

2.1.1 Cálculo

Se realiza un cálculo estequiométrico basado en los óxidos precursores, que en el caso de las perovskitas $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ resultan ser CaCO_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , CaO y RuO_2 de la marca sigma-aldrich al 99,99% de pureza, las reacciones que se proponen son:



En la tabla 2 se muestra la cantidad en gramos de cada uno de los óxidos precursores necesarios para formar una muestra de 0,400 gramos de mezcla que será sometida a los subsiguientes procesos de calcinación y sinterización.

Hierro		Rutenio	
Óxidos precursores	Gramos	Óxidos precursores	Gramos
CaCO ₃	0.2241	CaO	0.1380
TiO ₂	0.0894	TiO ₂	0.0983
Fe ₃ O ₄	0.0864	RuO ₂	0.1637
TOTAL	0.4000		0.4000

Tabla 2-óxidos precursores usados para producir Ca₂TiFeO₆ y Ca₂TiRuO₆

2.1.2 Calcinación

La etapa de calcinación implica el calentamiento de la mezcla de precursores a una temperatura relativamente baja. Durante esta etapa, los precursores reaccionan parcialmente para formar fases cristalinas intermedias y eliminar cualquier impureza presente en los polvos. Esta etapa es crítica para iniciar la formación de la estructura perovskita y asegurar su estabilidad térmica.

2.1.3 Sinterización

Después de la etapa de calcinación, la pastilla se somete a un proceso de sinterización a temperaturas más altas, típicamente entre 1000-1400°C, aunque pueden variar según la perovskita específica y las propiedades deseadas del material final. Durante la sinterización, los granos de polvo se fusionan entre sí para formar una estructura densa y cristalina como se ilustra en la figura 9. Además, se completa la reacción para formar la fase perovskita deseada. Este proceso mejora la densidad y la resistencia mecánica del material y también puede afectar el tamaño de grano final. [25,26]

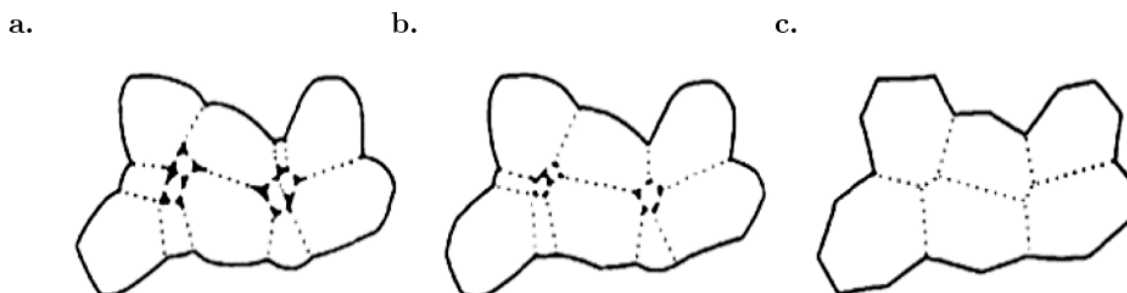


Figura 9- Proceso de formación de una estructura.[27]

2.1.4 Crecimiento de grano

La temperatura y el tiempo de sinterización tienen un impacto significativo en el tamaño de grano final de la perovskita, este proceso se esquematiza en la figura 10. Temperaturas de sinterización más altas y tiempos más largos pueden favorecer el crecimiento de grano, lo que resulta en una estructura cristalina con granos más grandes.

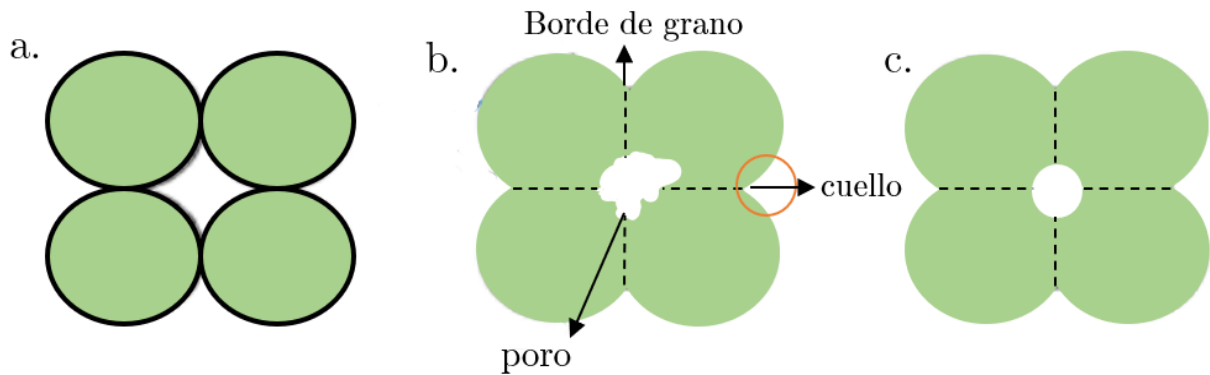


Figura 10- Proceso de crecimiento de grano.[26]

Esto puede ser beneficioso para algunas aplicaciones, como dispositivos fotovoltaicos, donde un tamaño de grano más grande puede mejorar la eficiencia de conversión de energía. Sin embargo, en otras aplicaciones, como dispositivos electrónicos, un tamaño de grano más pequeño puede ser deseable para garantizar propiedades eléctricas y mecánicas óptimas.

2.2 Caracterización estructural

2.2.1 Difracción de rayos-X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es una herramienta fundamental en la caracterización de materiales cristalinos, incluidas las perovskitas. Esta técnica se utiliza para determinar la estructura cristalina de un material, identificar las fases presentes, cuantificar la concentración de estas fases y caracterizar la orientación cristalográfica de los granos.

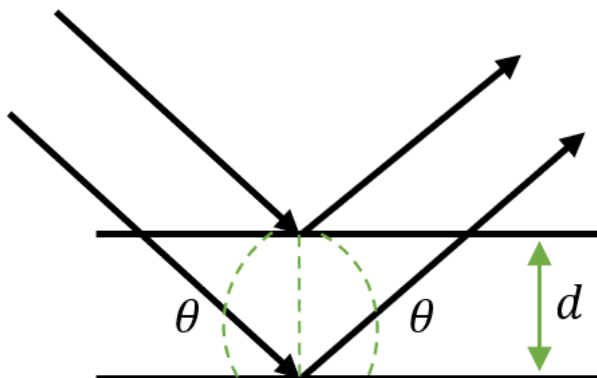


Figura 11- difractómetro Panalytical XPert Pro MPD del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia.

Las medidas para este trabajo se realizaron con una lámpara de cobre con voltaje y corriente variable (45 kV, 40 mA) con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando un filtro de níquel para eliminar la radiación $\text{K}\beta$. Además, el tamaño de paso fue de $0,01^\circ$ con tiempo por paso de 249,9 s y barrido angular de 20° a 90° en geometría Bragg-Brentano. El equipo se puede observar en la figura 11.

Principio de funcionamiento

La difracción de rayos X con la materia resulta de la combinación de dos fenómenos distintos: (a) la dispersión de cada átomo individual y (b) la interferencia entre las ondas dispersadas y esos átomos. Esta interferencia ocurre porque las ondas dispersadas por los átomos individuales son coherentes con las ondas incidentes, este fenómeno en principio puede comprenderse a partir la ley de Bragg [28]



$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Figura 12- Representación ley de Bragg [29].

Donde d es la distancia entre planos de átomos de la muestra, n el orden de interferencia y θ el ángulo de difracción.

La DRX aprovecha el fenómeno de difracción que ocurre cuando los rayos X interactúan con un material cristalino. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los átomos dentro del cristal dispersan los rayos X en diferentes direcciones. La dispersión de los rayos X resulta en un patrón de difracción característico que contiene información sobre la estructura cristalina del material.

La medición por DRX permite:

- **Identificación de fases**

Una de las aplicaciones principales de la DRX es la identificación de las fases presentes en un material. Comparando el patrón de difracción experimental obtenido de la muestra con una base de datos de patrones de difracción conocidos, es posible determinar qué fases cristalinas están presentes en el material. Esto es especialmente útil para las perovskitas, que pueden tener una variedad de composiciones y estructuras.

- **Análisis de la estructura cristalina**

La DRX también proporciona información sobre la estructura cristalina del material, incluidos parámetros como la distancia interplanar, los ángulos de enlace y la simetría cristalina. Estos datos pueden utilizarse para determinar la estructura unitaria del material y los parámetros de red cristalina.

- **Cuantificación de fases**

Además de identificar las fases presentes, la DRX también puede cuantificar la concentración de cada fase en la muestra. Esto se logra mediante la integración de las áreas de los picos de difracción correspondientes a cada fase y su comparación con estándares de referencia.

En resumen, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es una herramienta poderosa para la caracterización de materiales cristalinos, incluidas las perovskitas. Proporciona información detallada sobre la estructura cristalina, la identificación de fases, la cuantificación de fases y la orientación cristalográfica, lo que es fundamental para comprender y optimizar las propiedades de las perovskitas para una variedad de aplicaciones tecnológicas.

2.2.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento de Rietveld es una técnica avanzada utilizada en la caracterización de materiales cristalinos mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica permite obtener una descripción detallada y precisa de la estructura cristalina de un material a partir de datos

experimentales de DRX. Es especialmente útil cuando se trabaja con muestras complejas que contienen múltiples fases cristalinas o que presentan una microestructura no ideal. [30,31]

Esta técnica en particular permite:

- **Refinamiento de parámetros**

Se ajustan los parámetros del modelo (como posiciones atómicas, parámetros de red, anchos de línea, coeficientes de escala, etc.) para minimizar la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados a partir del modelo. Este proceso se realiza mediante un algoritmo de refinamiento iterativo, como el método de mínimos cuadrados, que modifica los parámetros del modelo para mejorar el ajuste. [32] Para el propósito de este trabajo, se emplea el software GSAS II.

2.2.3 Morfológica Superficial

Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis microestructural y composicional de las muestras se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido Bruker-Tescan-Vega 3 SB, perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. (figura 13).

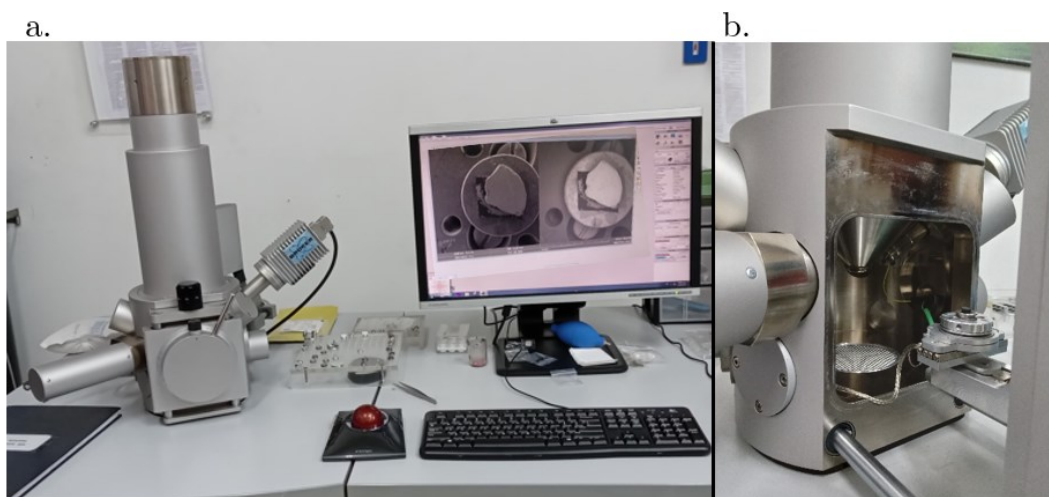


Figura 13-Microscopio electrónico de Barrido a-fotografía externa b-fotografía del interior.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de la morfología de la microestructura y las caracterizaciones de la composición química. Desde el descubrimiento de que los electrones pueden ser desviados por el campo magnético en numerosos experimentos en la década de 1890, la microscopía electrónica se ha desarrollado reemplazando la fuente de luz con un haz de electrones de alta energía [32]. En la Figura 14 se presenta un diagrama con los elementos constitutivos del MEB [33]. La fuente de electrones, constituida por un filamento, es sometida a una diferencia de potencial proporcionando un haz monoenergético que es focalizado sobre la muestra, a través de un sistema de lentes magnéticas. Dichos electrones interactúan con la superficie de la muestra, proporcionando señales de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X, los cuales llegan a los respectivos detectores con información de la superficie de la muestra.

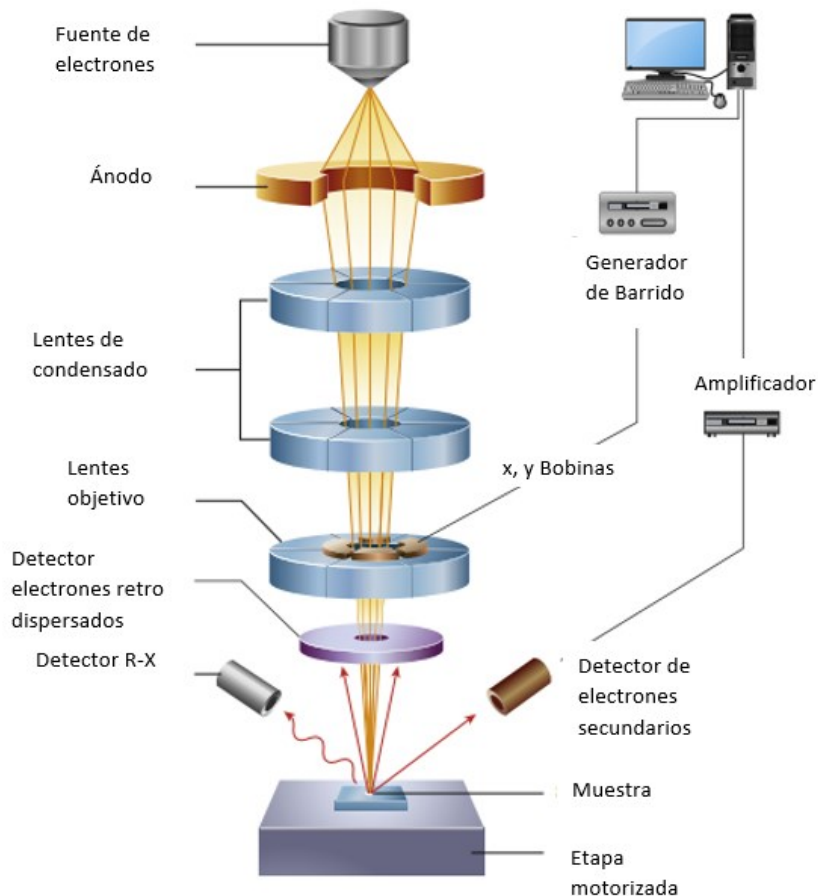


Figura 14 -Diagrama de los componentes de un microscopio electrónico de barrido [53]

La microscopía electrónica es una herramienta versátil con una gama de metodologías para caracterizar las propiedades micro-estructurales de una muestra desde escalas de 100 pm a 100 μm de longitud. Los materiales rara vez se fabrican idealmente, de forma que defectos tales como dislocaciones, grietas y capas de contaminación superficial, son detectables por

microscopía electrónica. Los detalles de la estructura del grano en metales poli-cristalinos y cerámicas han sido analizados por microscopía electrónica durante décadas. [34,35]

Principio de funcionamiento

En un SEM, un haz de electrones se dirige hacia la superficie de la muestra. Estos electrones interactúan con los átomos de la muestra, lo que genera una variedad de señales, incluidos electrones retrodispersados (BSD), electrones secundarios (SE), rayos X característicos y electrones Auger. Estas señales se recopilan y se utilizan para formar una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra.

El análisis por SEM, nos proporciona:

- **Imágenes de alta resolución**

Una de las principales ventajas del SEM es su capacidad para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. Esto permite observar detalles finos, como la morfología de la superficie, la textura, los bordes de grano y las características nanoestructurales.

- **Análisis de composición elemental:**

Además de las imágenes de alta resolución, el SEM también se puede utilizar para realizar análisis de composición elemental mediante la detección de rayos X característicos emitidos por la muestra. Este análisis de rayos X (EDS o EDX) permite identificar los elementos presentes en la muestra y determinar su distribución espacial.

2.2.4 Respuesta óptica

La espectroscopia UV-Vis (Ultravioleta-Visible) es una técnica utilizada para estudiar la interacción de la radiación electromagnética en la región UV y visible con las muestras, lo que proporciona información sobre las transiciones electrónicas en los materiales. Esta técnica es particularmente útil para determinar el band gap, que es la energía requerida para excitar un electrón desde el estado fundamental a un estado excitado.[36]



Figura 15 - Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 5000

Principio de funcionamiento

En la espectroscopia UV-Vis, se pasa un haz de luz UV y visible a través de una muestra y se registra la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda. Esto genera un espectro de absorbancia que muestra cómo la absorbancia de la muestra varía con la longitud de onda de la luz incidente.

Determinación del band gap

El band gap de un material semiconductor es la energía necesaria para que un electrón pase del estado fundamental al estado excitado. En el espectro UV-Vis, el band gap puede determinarse observando la región donde se produce una absorción significativa de la luz. En esta región, la absorbancia aumenta bruscamente debido a la transición electrónica desde el estado fundamental al estado excitado.[37]

Es importante mencionar que existen dos tipos de Band Gap en los materiales, los cuales se mencionan a continuación:

Band gap directo e indirecto

Band gap directo: En un material con band gap directo, el momento del electrón y el hueco en el diagrama de energía coinciden en el mismo punto del espacio de k (vector de onda). En otras palabras, la transición electrónica ocurre con una transferencia de momento nula. Esto resulta en una eficiencia de absorción más alta y en la emisión de fotones directamente desde el estado excitado, lo que lo hace más eficiente para aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos y láseres.[38]

Band gap indirecto: En un material con band gap indirecto, el momento del electrón y el hueco no coinciden en el mismo punto del espacio de k . Esto significa que la transición electrónica requiere un cambio de momento, generalmente a través de la emisión o absorción de un fonón (una vibración de la red cristalina). Esto hace que la eficiencia de

absorción y emisión sea más baja que en los materiales con band gap directo. Los semiconductores con band gap indirecto son menos eficientes en dispositivos optoelectrónicos, pero pueden ser útiles en aplicaciones de transferencia de carga de energía, como celdas solares de película delgada y detectores de infrarrojos. [38]

2.2.5 Respuesta eléctrica

Las mediciones eléctricas realizadas en este estudio siguieron la técnica de placas paralelas. Para ello, primero se verifica la densificación de la muestra mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, ya que una mayor densificación reduce la filtración de corrientes no deseadas y evita posibles cortocircuitos en los equipos de medición. Luego, las muestras se preparan con una geometría rectangular y se miden con un vernier. Posteriormente, se recubren los lados opuestos con pintura de plata y se someten a un proceso de secado para mejorar la adherencia. Antes de la medición, se verifica con un multímetro que no haya continuidad entre las áreas pintadas.

Para realizar mediciones eléctricas a temperatura ambiente y bajas temperaturas, el Grupo de Física de Nuevos Materiales del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia cuenta con diversos equipos especializados. Entre ellos se incluyen el electrómetro DC Keithley-6517A, utilizado para respuestas resistivas en el rango de $2\text{ k}\Omega$ a $200\text{ T}\Omega$, además de una fuente de corriente AC-DC modelo 6221 y un nanovoltímetro modelo 2182A, acoplados para mediciones en rangos menores a $2\text{ k}\Omega$. También se emplea un sistema criogénico Janis Research (modelo VPF-475), junto con un controlador de temperatura Lake Shore (modelo 332), que cubre un intervalo de 70 K a 400 K , y un controlador de temperatura DTC 9650, con un rango extendido de 15 K a 700 K (ver Figura 16).



Figura 16 -Equipos para medidas eléctricas a temperatura ambiente y bajas temperaturas.

A partir de las dimensiones de las muestras (ancho, largo y espesor), se puede calcular directamente la resistividad eléctrica mediante la ecuación:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (5)$$

donde A representa el área de la muestra, d su espesor y R la resistencia eléctrica. Asimismo, se determina la densidad de corriente $|J^{\vec{}}|$ y el campo eléctrico $|E^{\vec{}}|$ entre los electrodos mediante las siguientes relaciones:

$$J = \frac{I}{A} \quad (6)$$

siendo I la corriente que circula por la muestra y A el área correspondiente a los electrodos.

Para el campo eléctrico se utiliza la relación:

$$E = \frac{V}{d} \quad (7)$$

donde V es la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos y d el espesor de la muestra.

2.2.6 Respuesta magnética

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización magnética, donde la muestra se coloca entre carretes secundarios dentro de un campo magnético generado por un electroimán. Al vibrar, la muestra genera una fuerza electromotriz (fem) proporcional a su momento magnético, que es detectada por los carretes y transmitida a un amplificador lock-in, encargado de medir la tensión eléctrica alterna y discriminar señales de distinta frecuencia, en la figura 17 se ilustra este funcionamiento. La vibración es inducida mediante un sistema tipo altavoz con corriente alterna senoidal de frecuencia controlada, lo que permite evaluar las propiedades magnéticas del material con una sensibilidad del orden de 10^{-6} emu.

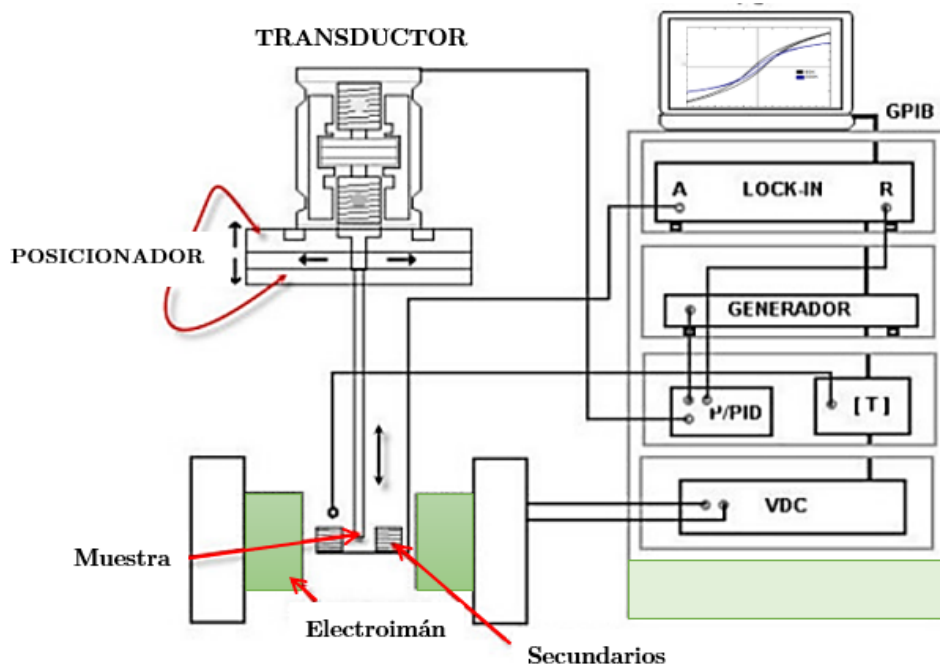


Figura 17 -Esquema del funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM)[39]

Las mediciones de caracterización magnética fueron realizadas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) VersaLab Quantum Design SQUID (Figura 18), disponible en la Escuela de Física de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC). Este equipo integra diversos sistemas de control, incluyendo regulación de temperatura, corriente para la bobina superconductora e impedancia, entre otros. Además, cuenta con un sistema criogénico que emplea helio líquido, permitiendo la realización de mediciones dependientes de la temperatura en presencia de un campo magnético, el cual es generado por un solenoide superconductor de niobio-titanio (NbTi), montado en el espacio de vacío del crióstato. Este magnetómetro es capaz de generar campos de hasta 3 Tesla y operar en un amplio rango de temperaturas.



Figura 18 - Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Capítulo 3

Resultados

Los materiales $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ se produjeron en el laboratorio mediante la técnica de reacción en estado sólido a partir de óxidos en polvo de alta pureza (99,99%) CaO , TiO_2 , Fe_3O_4 , CaO , TiO_2 y RuO_2 . Los polvos se secaron a 120°C durante 1 h, se pesaron en una balanza de precisión de 0,1 mg en proporciones estequiométricas suficientes para formar muestras de 500 mg, luego se molieron en un mortero de ágata y se prensaron en forma de pellets cilíndricos de 9 mm de diámetro bajo una presión de 20 MPa. Las muestras se calcinaron térmicamente a 800°C durante 48 horas para proporcionar suficiente energía para iniciar la reacción con un rampa de temperatura como se ilustra en la figura 19a. Luego, fueron maceradas durante 30 min, prensadas nuevamente y sinterizadas a 1000°C durante 48 horas para continuar el proceso reactivo y facilitar el crecimiento de los granos característicos de esta familia de materiales con un rampa de temperatura como se ilustra en la figura 19b.[40]

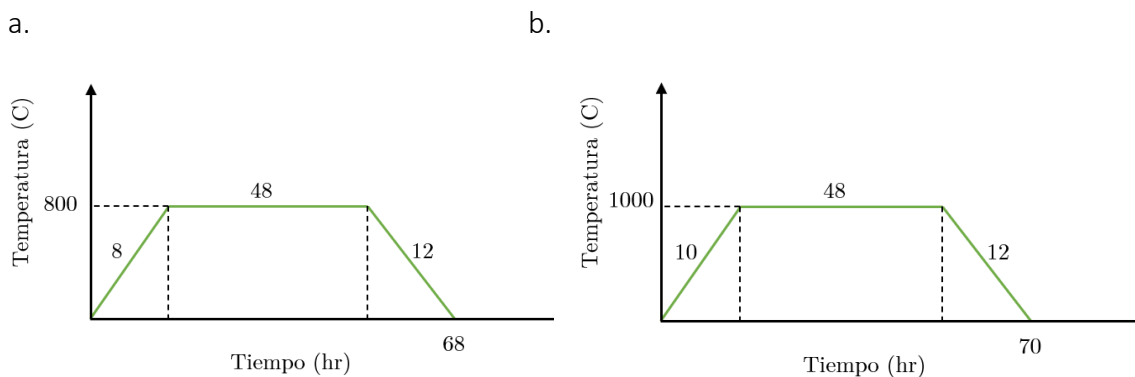


Figura 19- a. Rampa de temperatura para el proceso de Calcinación, b. Rampa de temperatura para el proceso de sinterización.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante diversas mediciones de propiedades físicas, abarcando aspectos cristalográficos, microestructurales, químicos, ópticos, magnéticos y eléctricos. En la Tabla 3, se presentan los detalles de cada técnica utilizada, junto con sus respectivos equipos y condiciones de medición.

Tipo de Medición	Equipo	Rango o Condiciones
Caracterización cristalográfica	Difractómetro PANalytical X'pert-Pro	Radiación CuK α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$)
Análisis de microestructura superficial	SEM Vega 3 TESCAN	Detección de electrones secundarios y retrodispersados
Composición química (EDS)	Detector de Rayos X BRUKER	Análisis semicuantitativo
Medición de Band Gap	Espectrofotómetro VARIAN Cary 5000 UV-vis-NIR	Espectros de reflectancia difusa
Análisis de susceptibilidad magnética	VSM VersaLab (Quantum Design)	50 K < T < 300 K (procedimientos ZFC & FC)
Análisis de magnetización	VSM VersaLab (Quantum Design)	Curvas isotérmicas a 50 K y 300 K, Campos hasta ± 30 kOe
Medición de resistividad eléctrica	Criostato Janis VPF-475T + Electrómetro Keithley-6517 ^a	180 K < T < 320 K
Características corriente-voltaje	Electrómetro Keithley-6517 ^a	Temperatura ambiente

Tabla 3-mediciones, equipos y condiciones experimentales para la caracterización de las muestras Ca₂TiFeO₆ y Ca₂TiRuO₆.

A continuación, se presentan los resultados de dichas mediciones acompañados de su respectivo análisis.

3.1 Caracterización estructural y microestructural

El análisis de los datos experimentales de difracción de rayos X (XRD) se realizó utilizando la técnica de refinamiento de Rietveld, para lo cual se empleó el código GSAS-II. La Figura 20 muestra el difractograma de los materiales a. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y b. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, donde las líneas representan diferentes valores de la siguiente manera: negro para los datos experimentales de DRX, rojo para el patrón simulado, verde para el fondo y azul para la diferencia entre los datos teóricos y experimentales.[41]

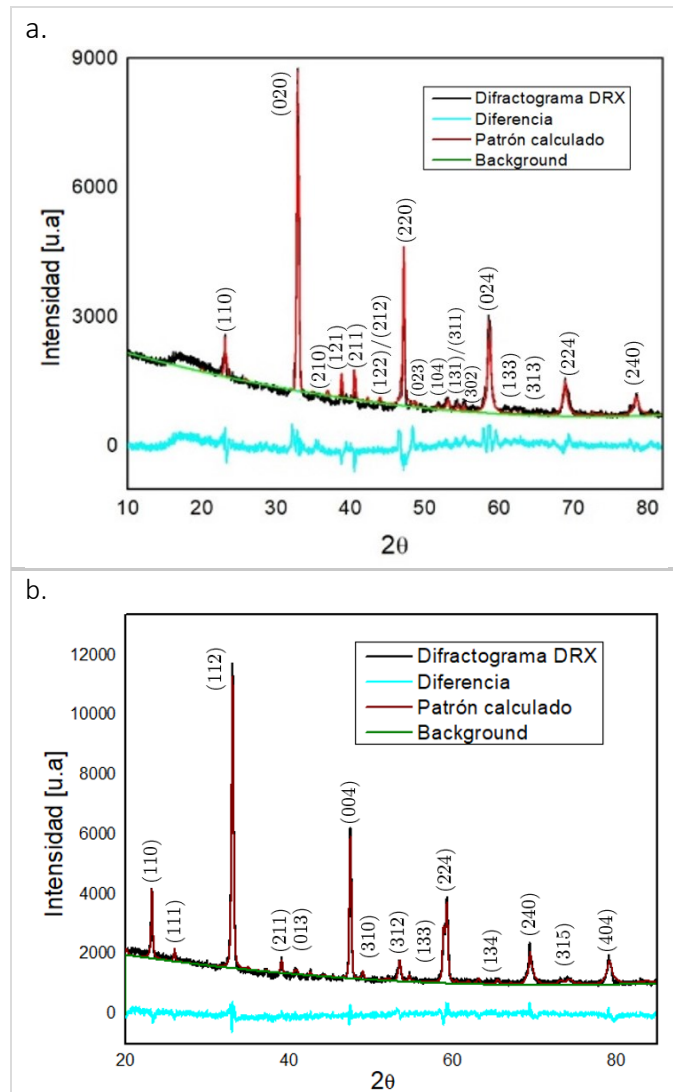


Figura 20. Patrones de DRX experimentales y teóricos para los compuestos a. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y b. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$

Tanto para el material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ como para $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ el mejor ajuste de refinamiento se corresponde a una estructura tipo perovskita doble, perteneciente al grupo espacial $P2_1/n$ (#14), equivalente a una celda monoclinica, caracterizada por la presencia de ejes helicoidales en la celda unitaria primitiva. En esta estructura, ocurre una doble rotación de grado n alrededor del eje, seguida de una traslación a lo largo del mismo eje, más una traslación (grado 1) con respecto al valor del parámetro de red. Este resultado es consistente con el bajo valor del índice de inestabilidad global, que para el compuesto $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ es $GII = 0.00069$ y para el compuesto $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ es $GII = 0.00258$.

Se pueden utilizar varios criterios para evaluar la naturaleza distorsiva de la estructura en estos materiales.

El primero es el factor de tolerancia de Goldschmidt, que para $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ respectivamente se define por la relación [42]:

$$\tau_{(Fe,Ru)} = \frac{r_{Ca} + r_O}{\sqrt{2} \left(\frac{r_{Ti} + r_{(Fe,Ru)}}{2} + r_O \right)}, \quad (1)$$

Donde r representa el radio iónico de cada átomo constituyente, tomando en cuenta sus respectivos estados de oxidación. En la tabla 4 se presentan los valores utilizados para el cálculo correspondiente.

Ion	Estado de Oxidación	Radio Iónico (Å)
Ca^{2+}	+2	1.18
Ti^{4+}	+4	0.605
Fe^{4+}	+4	0.585
Ru^{4+}	+4	0.620
O^{2-}	-2	1.40

Tabla 4-- Información de radios iónicos y estado de oxidación.

Usando esta información, se obtiene:

$$\tau_{Fe} = 0,914 \quad \text{y} \quad \tau_{Ru} = 0,907$$

Los valores obtenidos muestran una desviación significativa respecto al valor ideal de 1.0, correspondiente a una estructura cúbica perfecta. Además, se observa que el valor del factor de tolerancia para la estructura $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ es menor que para $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$, lo cual es consistente con el hecho de que el Ru^{4+} tiene un mayor radio iónico lo que a su vez incrementa el tamaño del sitio B en la estructura. Esta expansión local del octaedro B-O provoca una reducción en el valor del factor de tolerancia.[43]

En segundo lugar, Los parámetros estructurales obtenidos para la estructura $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ a partir del refinamiento se muestran en la **Tabla 5** y tal como se puede observar, las coordenadas x, y y z para Ca se desvían significativamente de las posiciones ideales 1/2, 1/2 y 1/4, respectivamente.

De manera similar, los átomos de oxígeno O1 y O2 están desplazados de las posiciones ideales 1/4, 1/4, 0, mientras que O3 está desplazado del sitio 1/2, 0, 1/4. Estas desviaciones introducen distorsiones adicionales en la estructura, asociadas con inclinaciones y rotaciones octaédricas.[44]

a. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$					
Parámetros de red	Coordenadas atómicas (± 0.0001)				
	Átomos	Sitios Wyckoff	x	Y	z
$P2_1/n$ (#14) $a = 5.3574 \text{ \AA}$ $b = 5.4547 \text{ \AA}$ $c = 7.6432 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90.002^\circ$ $\beta = 89.737$	Ca	4e	0.5082	0.5272	0.2498
	Ti	2c	0.0000	0.5000	0.0000
	Fe	2d	0.5000	0.0000	0.0000
	O ₁	4e	0.2188	0.2148	-0.0338
	O ₂	4e	0.2865	0.7199	-0.0339
	O ₃	4e	0.4323	-0.0087	0.2474
Inclinación de los octaedros ($\pm 0.001^\circ$): $\rho = 13.065^\circ$ $\eta = 13.334^\circ$	Distancias de enlace ($\pm 0.0001 \text{ \AA}$) $\text{Ti-O} = 1.965 \text{ \AA}$ $\text{Fe-O} = 1.926 \text{ \AA}$ Ángulo de enlace ($\pm 0.1^\circ$): $\text{Ti-O-Fe} = 158.5^\circ$ Distorsión de los octaedros en notación de Glazer $a^-b^+a^-$				
Factores de fiabilidad: $X^2 = 1.126$, $R_F = 4.9\%$, $R_{wp} = 3.67\%$, $R_p = 2.99\%$					

Tabla 5- Parámetros de red, posiciones atómicas y factores de fiabilidad obtenidos con el refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$.

Estos desplazamientos posicionales, combinados con las diferencias de radio iónico entre Ti^{4+} y Fe^{4+} , conducen a variaciones en las distancias interatómicas (Ti-O1-Fe, Ti-O2-Fe y Ti-O3-Fe) y en los ángulos de enlace interoctaédricos, como se muestra en la Figura 21a.

Además, las inclinaciones octaédricas ocurren desfasadas a lo largo de las direcciones cristalográficas a y c, y en fase a lo largo del eje b, lo que corresponde a la notación de Glazer $a^-b^+a^-$, como se ilustra en la Figura 21b.

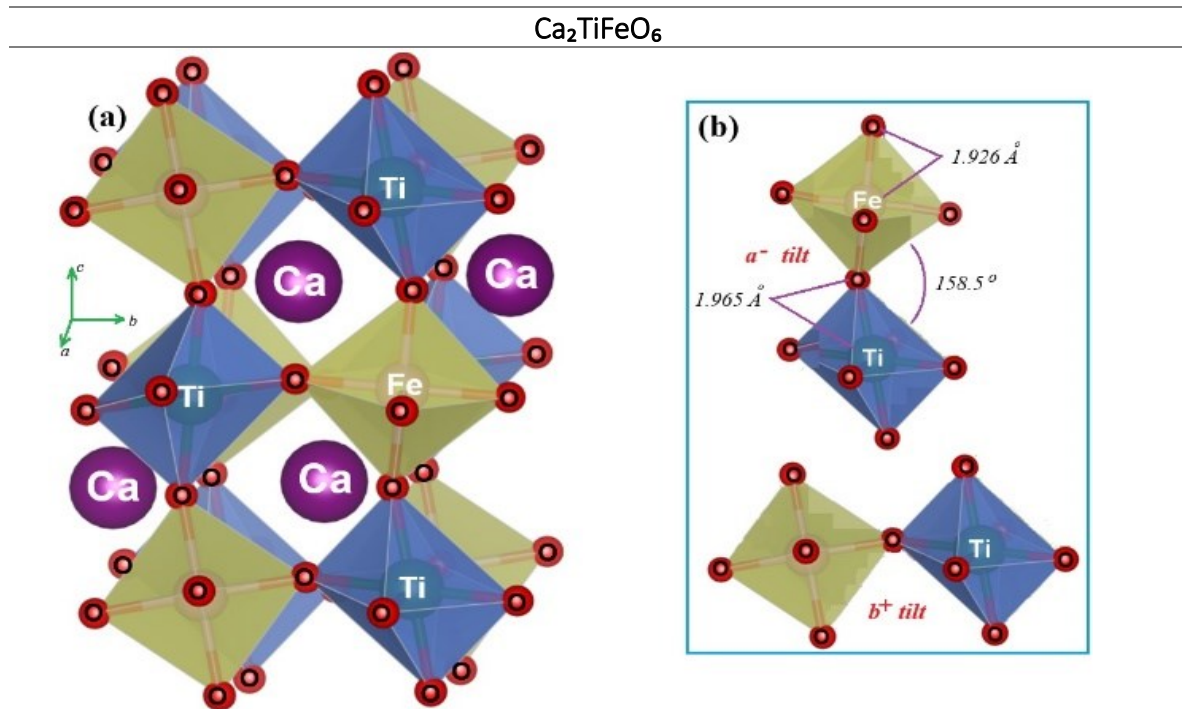


Figura 21- (a) Estructura cristalina de la doble perovskita $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$. (b) Proyección a lo largo de los ejes cristalográficos c y b, mostrando las inclinaciones octaédricas desfasadas y en fase, respectivamente.

Los parámetros estructurales obtenidos para la estructura $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ a partir del refinamiento que se muestran en la Tabla 6 permiten dilucidar un primer resultado interesante concerniente al ángulo monoclinico, que, aunque extremadamente pequeño—solo 12 diezmilésimas por debajo de 90° —es una característica del grupo espacial #14 ($P2_1/n$) que lo distingue del grupo espacial ortorrómbico #62 ($Pnma$ y $Pbnm$), típico de las perovskitas simples parcialmente sustituidas.[45]

Varios resultados en la Tabla 6 sugieren un fuerte carácter distorsional en la estructura de la perovskita doble $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Primero, las posiciones no simétricas de los iones, alejadas de las ubicaciones exactas 0, 1/4, 1/2 y 3/4 que se esperan en perovskitas cúbicas, indican distribuciones distorsionadas de los octaedros TiO_6 y RuO_6 .

a. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$					
Parámetros de red	Coordenadas atómicas (± 0.0001)				
	Átomos	Sitios Wyckoff	X	Y	z
$P2_1/n$ (#14) $a=5.3871(1) \text{ \AA}$ $b=5.5171(0) \text{ \AA}$ $c=7.7076(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90.0000^\circ$ $\beta=89.9988^\circ$	Ca	4e	0.5120	0.5375	0.2500
	Ti	2c	0.0000	0.5000	0.0000
	Ru	2d	0.0344	0.2500	0.9105
	O_1	4e	0.1939	0.2138	-0.0391
	O_2	4e	0.2880	0.6976	-0.0391
	O_3	4e	0.4050	-0.0174	0.2511
Inclinación de los octaedros ($\pm 0.01^\circ$): $\rho=15.22^\circ$ $\eta=15.09^\circ$	Distancias de enlace ($\pm 0.0001 \text{ \AA}$) Ti - O: 1.9651 \AA Ru - O: 1.9814 \AA Ángulo de enlace ($\pm 0.01^\circ$): Ti-O-Ru: 155.35 $^\circ$ Distorsión de los octaedros en notación de Glazer $a^-b^+a^-$				
Factores de fiabilidad: $\chi^2=2.105$, $R(F^2)=5.33 \%$, $R_p=1.91 \%$					

Tabla 6- Parámetros de red, posiciones atómicas y factores de fiabilidad obtenidos con el refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$.

Otra circunstancia que favorece los aspectos distorsionantes son las diferencias en las distancias interatómicas, particularmente en los enlaces Ti-O en comparación con Ru-O, y especialmente entre los cationes Ca con respecto a los aniones de oxígeno en sus coordinaciones cuboctaédricas.

Además, la presencia de ángulos diferentes a 180° en los enlaces Ti-O-Ru no solo contribuye a la distorsión estructural, sino que también puede provocar modificaciones en las características magnéticas del material debido a la posible inclinación de los espines electrónicos en los orbitales de los átomos Ru^{4+} , como se discutirá en la sección de respuesta magnética.[46]

A partir de los parámetros estructurales de la Tabla 6 se construyó la estructura esquematizada en la Figura 22b. Donde se reportan los ángulos ρ y η , que denotan inclinaciones en los octaedros TiO_6 y RuO_6 , están asociados con la notación de Glazer $a^-b^+a^-$, lo que se puede observar claramente en la Figura 22b, donde a lo largo del eje b los octaedros están inclinados en fase, mientras que en las direcciones de los ejes a y c , están inclinados fuera de fase.

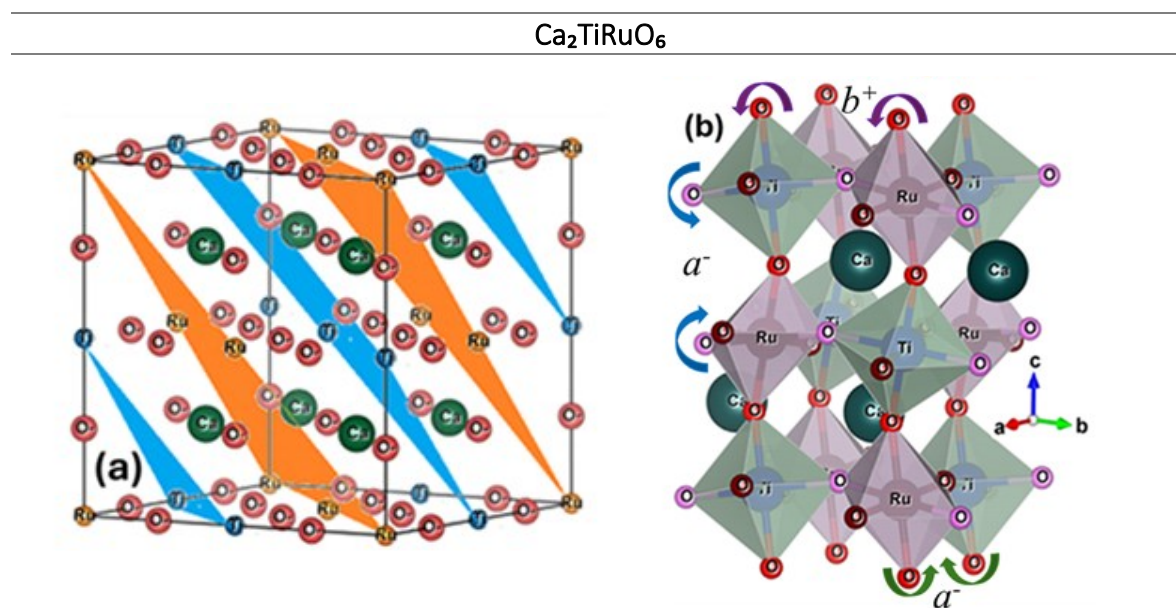


Figura 22. a) Planos de difracción debido al ordenamiento catiónico en la celda perovskita de $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. b) Esquema estructural del material perteneciente al grupo espacial $P2_1/n$.

La distribución altamente ordenada de los cationes Ti y Ru da lugar a la presencia de planos de reflexión en la dirección $[111]$, como se muestra en la Figura 2a, lo que no ocurriría en el caso de una disposición aleatoria de estos cationes. Sin embargo, otros picos como (133) también actúan como una especie de huella digital de la presencia de superestructura, así como aquellos muy incipientes que podrían confundirse con el fondo, tales como (311) y (331) , entre otros.

Como se esperaba según las condiciones de reflexión para el grupo espacial $P2_1/n$, los planos de difracción ($h0l$) son tales que $h+l$ es par, y ($00l$) ocurre solo cuando l es par. De manera similar, no se observan reflejos prohibidos ($0k0$) con k impar debido a la presencia del doble eje helicoidal, ni aquellos debidos a la presencia de un plano de deslizamiento ($h0l$) con $h+l$ impar.[47]

Es importante señalar que en el ámbito de las perovskitas a menudo hay confusión respecto a la diferencia entre una perovskita parcialmente sustituida al 50%, como $\text{CaTi}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$, y una llamada perovskita doble, que en este caso es $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Aunque desde un punto de vista composicional estos dos materiales son idénticos, estructuralmente no lo son, ya que en el primer caso los cationes Ti y Ru están distribuidos aleatoriamente en la celda cristalina, mientras que en el segundo caso adoptan una disposición catiónica ordenada a lo largo de los ejes cristalográficos, formando lo que se conoce como una superestructura.[48]

3.2. Morfología superficial y composición

Las Figuras 23a y 23c muestran la superficie microscópica de los materiales $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, obtenidas mediante un detector de electrones secundarios, que forma parte del microscopio electrónico de barrido. Las imágenes exhiben una microestructura superficial granular, compuesta por aglomerados de granos multiformes, con una tendencia geométrica mayoritariamente poliédrica. En la figura 23c los granos más superficiales se cargaron eléctricamente debido a su carácter no conductor, razón por la cual presentaron una luminosidad más brillante que aquellos más profundos dentro de la superficie externa de la muestra.[49]

La porosidad evidente en las imágenes de la Figura 23 está relacionada con la baja densificación del material. Sin embargo, gracias a la energía térmica suministrada durante el proceso de sinterización, aunque existe certeza sobre la porosidad, se puede afirmar que ocurre entre cúmulos con alta difusividad intergranular.[50]

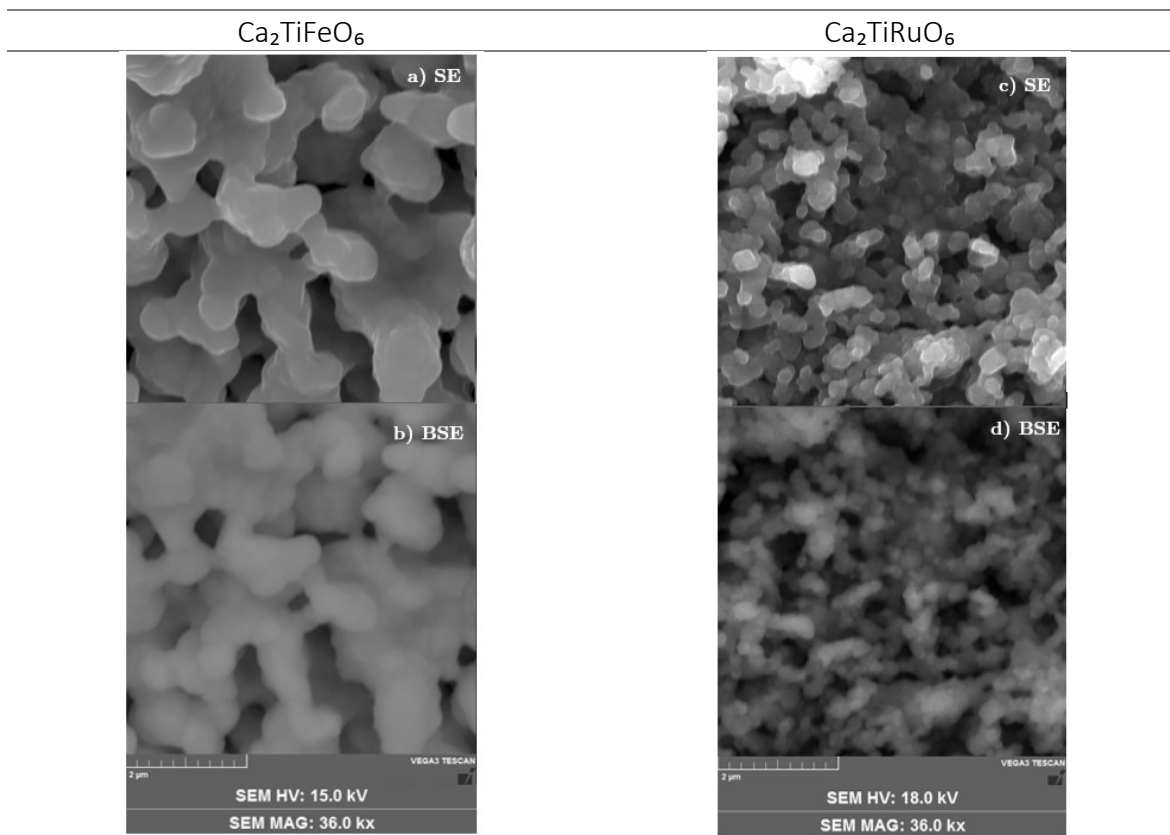


Figura 23. (a) Imagen de la superficie obtenida en muestras de $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ utilizando el detector de electrones secundarios del microscopio electrónico de barrido, y (b) obtenida con el detector de electrones retrodispersados.

Se realizó un análisis composicional semicuantitativo mediante la técnica de dispersión de electrones por rayos X, utilizando un detector BRUKER de rayos X característicos acoplado al microscopio, que permite la construcción de un espectro de conteo según la energía de decaimiento de los electrones entre los orbitales K, L y M (mayoritariamente). Estos son identificados en la Figura 24a y 24b como $\text{L}\alpha$, $\text{K}\alpha$ y $\text{K}\beta$ para cada uno de los elementos atómicos que conforman los materiales tipo perovskita $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ respectivamente.[51]

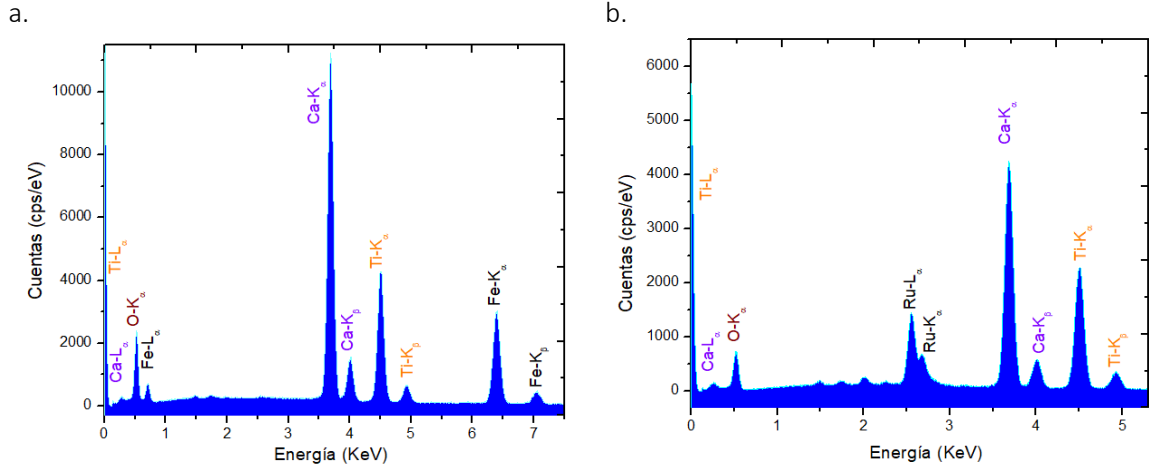


Figura 24. Espectros de dispersión de energía de rayos X para los materiales a. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y b. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$.

El área bajo la curva del espectro permite determinar el porcentaje de masa de los átomos presentes en el compuesto. A partir de la deconvolución de la curva, se estableció que el porcentaje de peso experimental de los elementos químicos en $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ es aproximadamente 98.9%, mientras que en el material $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ alcanza **98.5%**, en comparación con el valor teórico esperado según la composición estequiométrica del material.

El tamaño de los granos se determinó mediante la metodología de intersección, empleando el software ImageJ para realizar múltiples mediciones y aplicar un ajuste gaussiano. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 25, donde se ilustran las distribuciones granulométricas para a. $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y b. $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, determinando que los granos tienen un tamaño promedio submicrométrico de 654 ± 10 nm en el caso del material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y de 276 ± 10 nm para $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Por otro lado, la Figura 23b corresponde a una micrografía obtenida mediante un detector de electrones retrodispersados. La imagen no muestra variaciones de contraste significativas entre los distintos granos, más allá del brillo debido a la acumulación superficial de carga eléctrica. Esta similitud cromática intergranular se asocia con la homogeneidad composicional, y por lo tanto, junto con la ausencia de impurezas en el patrón de EDS de la Figura 24, se puede afirmar que las muestras forman un único compuesto químico.

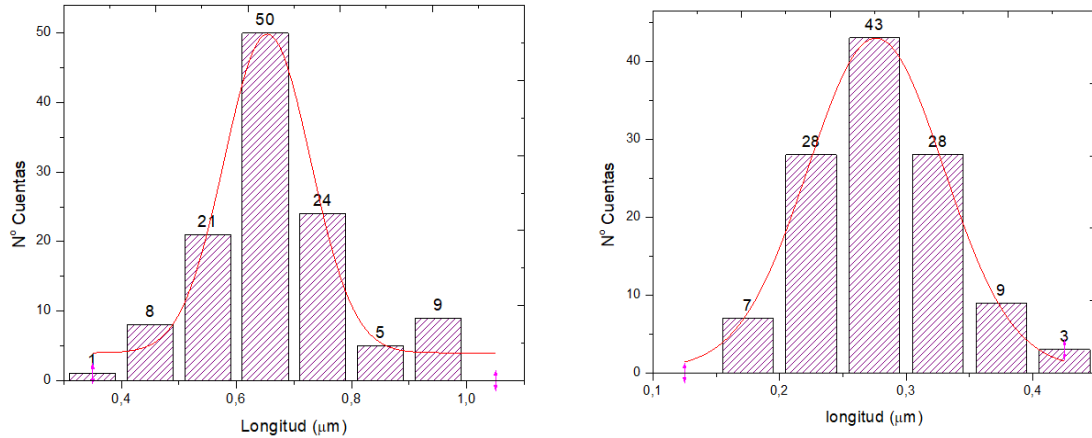


Figura 25-Histograma de la longitud de grano para los compuestos a. Ca₂TiFeO₆ y b. Ca₂TiRuO₆

3.3. Reflectancia difusa y análisis del gap óptico

Se realizaron mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa con el fin de analizar la banda prohibida óptica. La Figura 26a ejemplifica el comportamiento de la reflectancia en función de la longitud de onda de la radiación en el régimen ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, medido en muestras de Ca₂TiFeO₆.

En la figura 26a se identifican tres anomalías, etiquetadas como $\lambda_1 = 800$ nm, $\lambda_2 = 1384$ nm y $\lambda_3 = 1633$ nm. Los valores de energía correspondientes a estas longitudes de onda son $E_1 = 1.55$ eV, $E_2 = 0.90$ eV y $E_3 = 0.76$ eV, respectivamente, con una incertidumbre de ± 0.02 eV relacionada con la precisión de las mediciones y el procesamiento de datos.

Estas anomalías pueden estar relacionadas con los valores de energía requeridos para inducir vibraciones en el enlace **Ti-O** y en dos enlaces **Fe-O** diferentes dentro de la celda cristalina.

Se sabe que, en perovskitas complejas, la representación irreducible de las vibraciones interatómicas contiene ocho términos, descritos como [52]:

$$\Gamma = 7A_g + 7B_{1g} + 5B_{1g} + 5B_{2g} + 8A_u + 7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u}, \quad (8)$$

donde los primeros cinco términos corresponden a modos vibracionales que pueden medirse experimentalmente solo mediante espectroscopía Raman, mientras que los últimos tres modos pueden observarse mediante espectroscopía de reflectancia difusa, debido a sus energías más bajas.

El análisis del espectro para la determinación de la banda prohibida óptica, presentado en la Figura 5b, se realiza mediante la ecuación de Kubelka-Munk[53]:

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (9)$$

donde $h\nu$ representa la energía absorbida, B es la constante de absorción, E_g es la banda prohibida óptica, y $n = 1/2$ y $n = 2$ corresponden a la naturaleza directa e indirecta de la banda prohibida, respectivamente.

Para muestras a granel, donde la brecha de energía es igual a la energía absorbida, cuando $\alpha_R = \ln R$, siendo R la reflectividad medida respecto a la unidad, se ha demostrado que la formulación de la ecuación 9 puede expresarse en términos de los valores máximo y mínimo de reflectancia, como sigue [54]:

$$h\nu = \left[\ln \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right) \right]^2, \quad (10)$$

donde $h\nu$ representa la energía absorbida, R_{max} y R_{min} son los valores máximo y mínimo en el espectro de reflectancia difusa, y el exponente 2 se debe al tipo de banda prohibida directa.

El valor de gap de banda óptico obtenido para Ca_2TiFeO es $E_g = 1.2$ eV, consistente con la naturaleza semiconductor del material.

Además, el exponente 2 en el eje vertical de la Figura 26b confirma que el gap de banda es directo, lo que significa que una energía de excitación igual al gap de banda es suficiente para promover los portadores de carga a la banda de conducción.

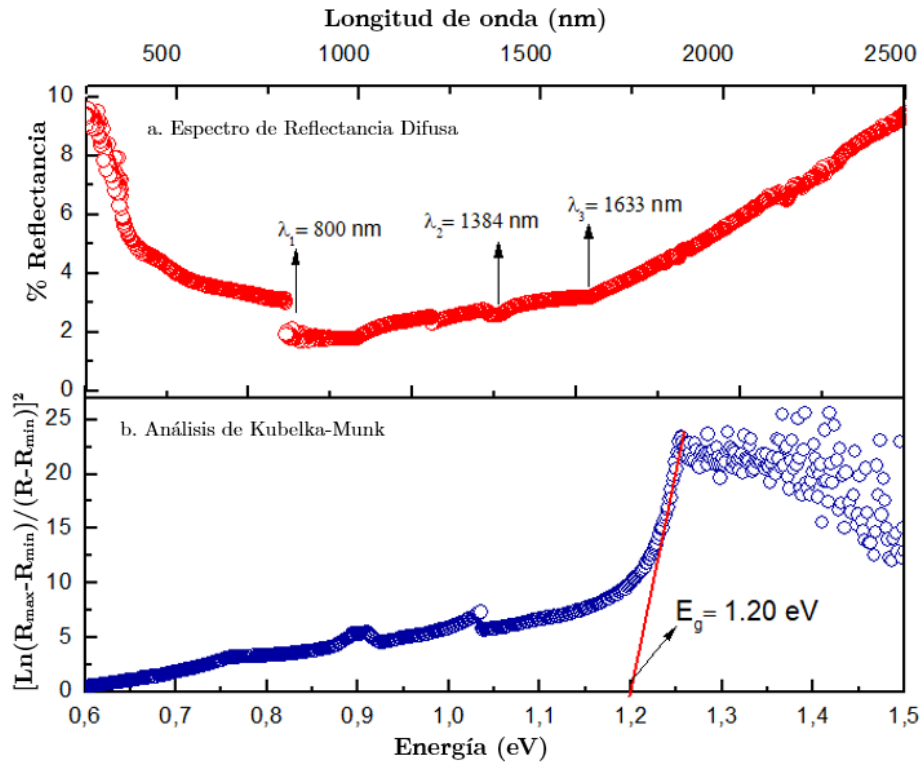


Figura 26 (a) Porcentaje de reflectancia difusa y (b) análisis Kubelka-Munk.

Esta medición de espectroscopía de reflectancia difusa también se realizó sobre la muestra de $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. La Figura 27a ejemplifica el comportamiento de la reflectancia en función de la longitud de onda de la radiación en el régimen ultravioleta-visible-infrarrojo cercano.

En la gráfica se identifican tres anomalías, etiquetadas como $\lambda_1 = 535 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 898 \text{ nm}$ y $\lambda_3 = 2204 \text{ nm}$. Los valores de energía correspondientes a estas longitudes de onda son $E_1 = 2.32 \text{ eV}$, $E_2 = 1.38 \text{ eV}$ y $E_3 = 0.56 \text{ eV}$, respectivamente, con una incertidumbre de $\pm 0.02 \text{ eV}$ relacionada con la precisión de las mediciones y el procesamiento de datos.

La aparición de estas anomalías en el espectro de reflectancia podría estar relacionada con los valores de energía necesarios para inducir vibraciones en los enlaces Ti-O, Ru-O y Ca-O dentro de la celda cristalina. [55]

Tras el análisis del espectro para la determinación de la banda prohibida óptica, utilizando la ecuación 10 de Kubelka-Munk, se obtuvo un valor de $E_g = 0.89 \text{ eV}$ para el material $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Este rango de energía de banda prohibida es consistente con observaciones previas en ciertos seleniuros y nitruros semiconductores [56][57].

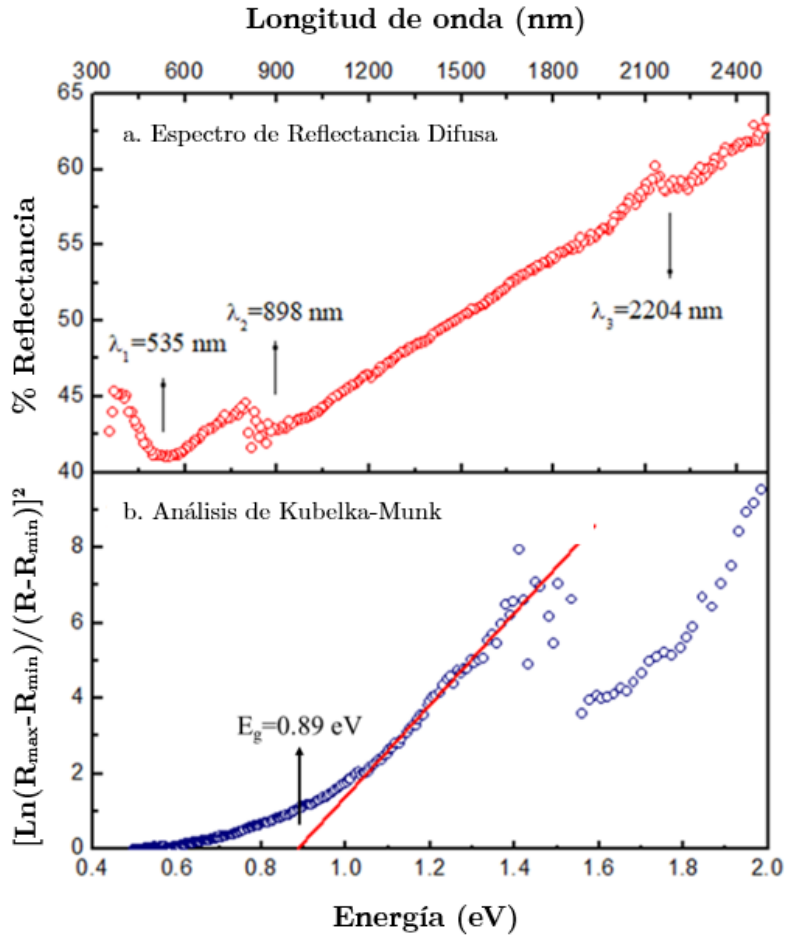


Figura 27. a) Espectro de reflectancia difusa obtenido para la perovskita doble $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, y b) análisis para la determinación de la banda prohibida óptica.

3.4 Características eléctricas

$\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$

Para analizar el tipo de mecanismo de transporte que da lugar a la respuesta eléctrica en el material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$, se realizaron mediciones de resistividad en función de la temperatura, en el régimen $230 \text{ K} < T < 330 \text{ K}$, con resultados ejemplificados en la Figura 28a.

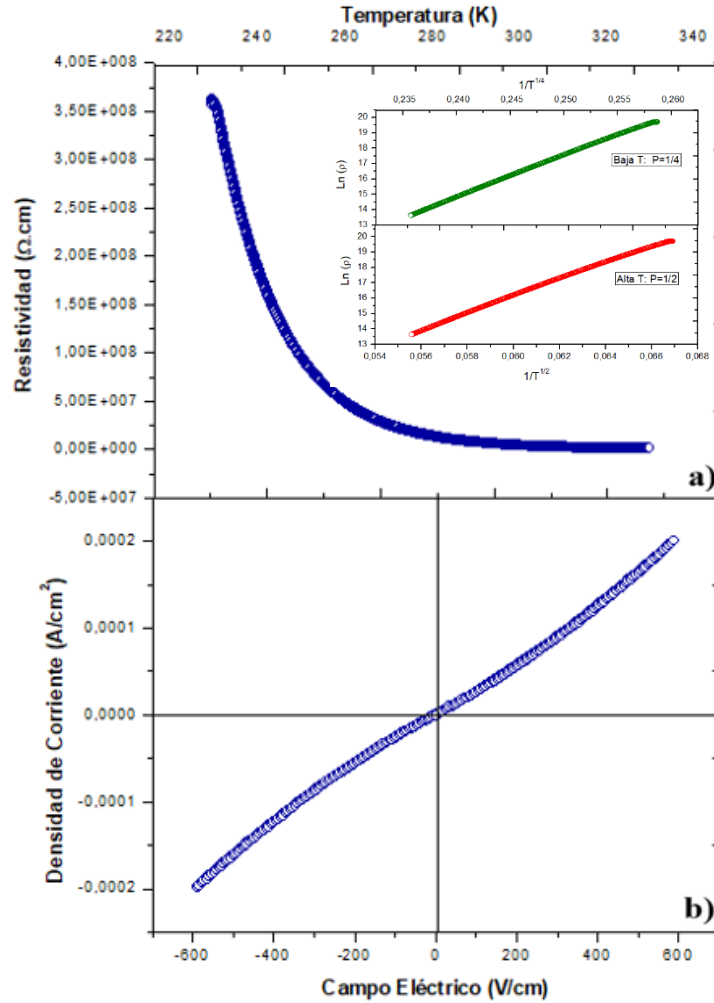


Figura 28. a) Resistividad eléctrica medida en muestras de $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$. En el recuadro se muestran los ajustes a los modelos de Variable Range Hopping (VRH) y Small Polaron de Mott, correspondientes a los regímenes de baja y alta temperatura, respectivamente. b) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado.

La curva en la Figura 28a muestra una disminución exponencial de la resistividad con el aumento de la temperatura. Además, el orden de magnitud de la resistividad se encuentra en el rango de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, lo que sugiere una tendencia del material a adoptar características mayoritariamente aislantes, sin embargo también puede clasificarse entre los semiconductores altamente resistivos.

El análisis de esta curva se lleva a cabo mediante la ecuación general para el transporte de carga eléctrica en materiales no conductores [58].

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)^\xi}, \quad (11)$$

donde ρ_0 se denomina factor pre-exponencial y, en semiconductores clásicos (no óxidos), está relacionado con la densidad volumétrica de los pares donadores o aceptores de portadores de carga eléctrica, dependiendo del tipo de portador. E_a es la energía de activación, asociada a la energía necesaria para trasladar un portador desde un estado dentro de la banda prohibida debido a efectos de dopado hacia la banda de conducción. k_B es la constante de Boltzmann, y ξ es el exponente característico del modelo, a través del cual se establece el tipo de mecanismo de transporte.[59]

Un exponente $\xi = 1$ corresponde a procesos de salto entre vecinos más cercanos y recombinación. $\xi = 1/4$ representa el modelo de conducción Variable-Range Hopping (VRH) de Mott, esperado en sistemas semiconductores altamente desordenados, con estados de portadores de carga localizados. Mientras tanto, $\xi = 1/2$ describe el salto de pequeños polarones, también conocido como Efros-Shklovskii hopping (ESH), que considera una brecha de Coulomb, con la aparición de un pequeño salto en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, debido a las interacciones entre electrones localizados[60].

Para el modelo VRH, se obtuvo un valor de $E_a = 0.02 \pm 0.01$ eV, mientras que para ESH, el valor fue $E_a = 0.05 \pm 0.01$ eV, lo que sugiere que los portadores en estados intra-gap están aún más próximos al nivel de Fermi (0.02 eV) en el modelo VRH, favoreciendo una variación más pronunciada de la resistividad con el aumento de temperatura. En la región de temperatura correspondiente, el sistema experimenta una fase de agotamiento más temprana, hasta que los portadores con mayor separación del nivel de Fermi (0.05 eV) presentan una menor sensibilidad a los efectos térmicos, reflejando una disminución más moderada en la variación de resistividad del material semiconductor.[61]

Figura 28b muestra la curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. La respuesta no es óhmica pero sí se aproxima, siguiendo un comportamiento del tipo $J=CE^\varphi$, que caracteriza materiales semiconductores tipo varistor [62], donde el exponente φ determina el carácter no óhmico mediante una tendencia parabólica y C es un coeficiente característico no lineal del material.

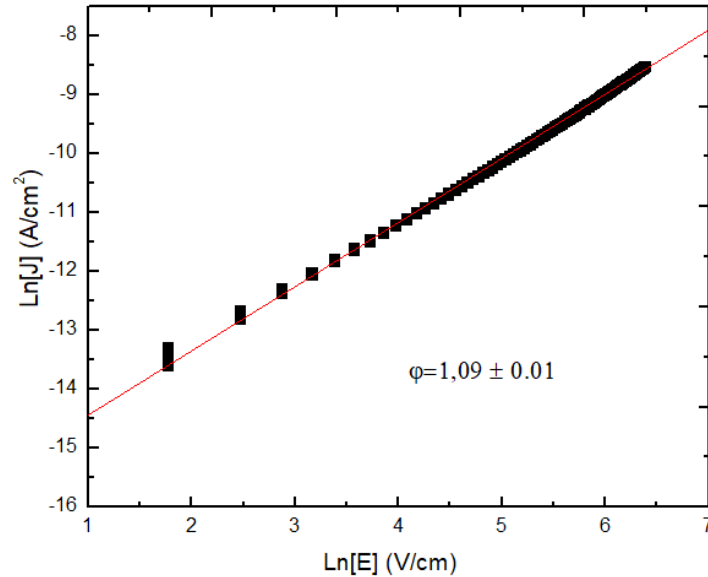


Figura 29- ajuste lineal utilizado para obtener el valor de resistividad eléctrica

Haciendo la respectiva linealización sobre los datos se obtiene $\phi=1.01$, lo cual indica un comportamiento no óhmico. En este caso, los efectos de barreras intergranulares y microjunciones tipo Schottky tienen una influencia reducida en el transporte de carga, sugiriendo una menor contribución de mecanismos no lineales como los observados en materiales varistores. La estructura granular aún puede afectar la conducción, pero sin generar una respuesta parabólica significativa. La menor desviación de la linealidad refleja un sistema donde la resistencia intergranular juega un papel menos restrictivo en la movilidad de los portadores.[63]

Ca₂TiRuO₆

Para analizar el tipo de mecanismo de transporte que da lugar a la respuesta eléctrica en el material Ca₂TiRuO₆, se realizaron mediciones de resistividad en función de la temperatura, en el régimen $180\text{ K} < T < 320\text{ K}$, con resultados ejemplificados en la Figura 30a.

La curva en la Figura 6a muestra una disminución exponencial de la resistividad con el aumento de la temperatura. Además, el orden de magnitud de la resistividad se encuentra en el rango de $10^5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, lo que sugiere una tendencia del material a adoptar características semiconductoras.

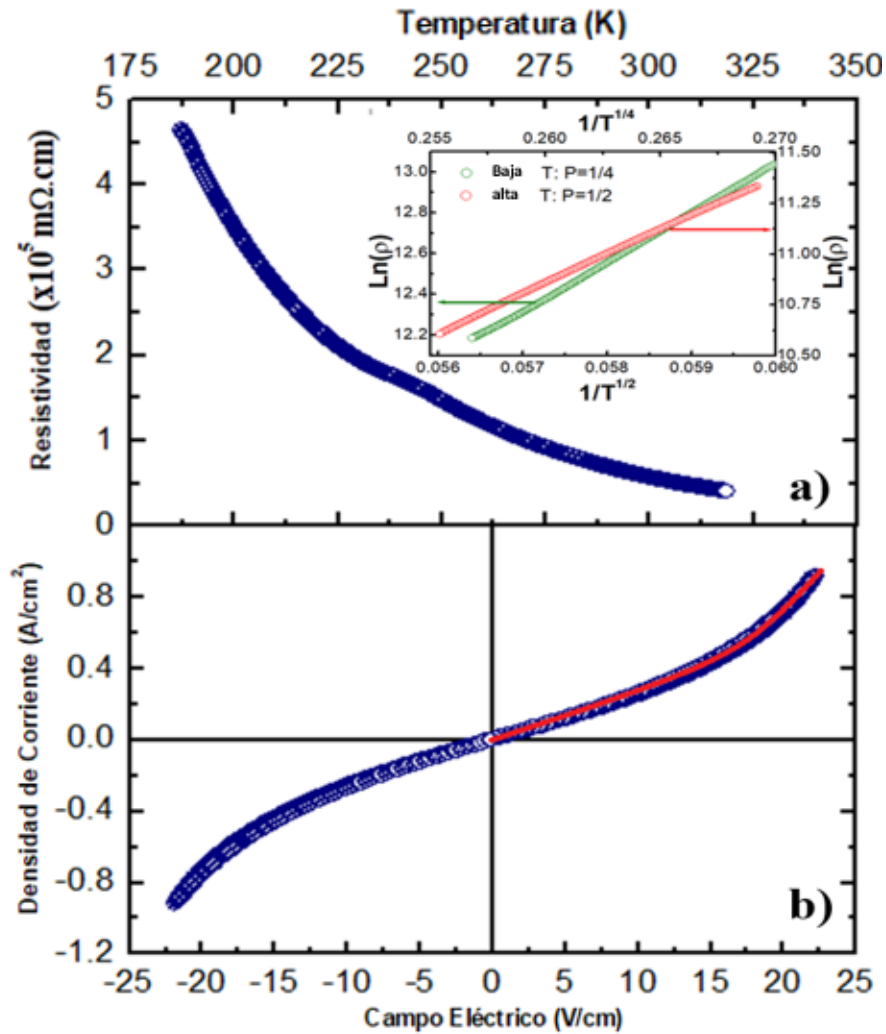


Figura 30. a) Resistividad eléctrica medida en muestras de $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. En el recuadro se muestran los ajustes a los modelos de Variable Range Hopping (VRH) y Small Polaron de Mott, correspondientes a los regímenes de baja y alta temperatura, respectivamente. b) Curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado.

El análisis de esta curva se lleva a cabo mediante la ecuación general para el transporte de carga eléctrica en materiales no conductores, ecuación 11.

La Figura 30a muestra una anomalía en la curva en el intervalo $235 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$, relacionada con la separación entre dos regímenes con mecanismos de transporte bien definidos. Para $T < 235 \text{ K}$, la disminución de resistividad con el aumento de la temperatura es rápida, ajustándose al modelo VRH, mientras que para $T > 270 \text{ K}$, donde la variación de resistividad con la temperatura es más lenta, el ajuste adecuado es ESH, como se observa en el recuadro de la Figura 30a.

Para el modelo VRH, se obtuvo un valor de $E_a = 0.08 \pm 0.01$ eV, mientras que para ESH, el valor fue $E_a = 0.20 \pm 0.01$ eV, indicando que la presencia de portadores en estados intra-gap está muy cercana al nivel de Fermi (0.08 eV) en el modelo VRH, lo que justifica una mayor tasa de cambio de la resistividad con el incremento de temperatura. En la región de temperatura $235 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$, el sistema entra en una zona de agotamiento, hasta que los portadores de carga más alejados del nivel de Fermi (0.20 eV) registran una menor variación de resistividad con el calentamiento del sistema semiconductor.

Figura 30b muestra la curva de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. La respuesta no es óhmica, siguiendo un comportamiento del tipo $J=CE\phi$, que caracteriza materiales semiconductores tipo varistor, donde el exponente ϕ determina el carácter no óhmico mediante una tendencia parabólica y C es un coeficiente característico no lineal del material.

El valor predicho por las ecuaciones de semiconductores cuasi-hidrodinámicos es $\phi=1.5$, y se espera que esté relacionado con la ocurrencia de regímenes físicos de la muestra con portadores de carga eléctrica evanescentes. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de barreras naturales que se oponen al flujo de la corriente de transporte, como los límites de grano, que pueden imaginarse como microjunciones tipo barrera de Schottky.

Así, la curva J-E para dos granos con un límite entre ellos se asemeja a un ensamble de dos diodos Zener consecutivos. Luego, las resistencias debidas a los límites intergranulares a temperatura ambiente proporcionan la respuesta no lineal observada en la Figura 30b, que anteriormente se caracterizaron como tipo varistor. Como se observa en las imágenes SEM de la Figura 23, los granos son multiformes y las superficies de contacto no siempre son idénticas.

Mientras tanto, la modelización tridimensional de los granos en este tipo de material cerámico en la literatura se ha simulado en forma de estructuras tipo Voronoi [64], de manera que el transporte eléctrico microestructural se idealiza en la forma de un circuito eléctrico equivalente con elementos resistivos y capacitivos asociados a las corrientes intergranulares e intragranulares que fluyen a través del material, con resultados no lineales como los reportados en el presente trabajo.[65]

3.5 Respuesta magnética

Ca₂TiFeO₆

Con el propósito de determinar las propiedades magnéticas del material Ca₂TiFeO₆, se llevaron a cabo mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura mediante los procedimientos ZFC (Zero Field Cooled) y FC (Field Cooled). Como se observa en la Figura 32a, se aplicaron campos externos de 50, 100 y 200 Oe en el intervalo de temperatura 50 K < T < 290 K. En dicha figura se identifican varias características relevantes. En primer lugar, se evidencia la diferencia en el comportamiento de los momentos magnéticos cuando la muestra se enfría sin la presencia de un campo externo y luego se le aplica un campo para medir durante el incremento de temperatura (procedimiento ZFC), en comparación con la medición realizada mientras la temperatura disminuye con el campo aplicado (procedimiento FC). A partir de esta variación, se determina la presencia de irreversibilidad, con temperaturas de 274 K para H = 50 Oe, 270 K para H = 100 Oe y 268 K para H = 200 Oe. Tanto la aparición de irreversibilidad como la disminución de la respectiva temperatura de irreversibilidad con el incremento del campo aplicado son características propias de sistemas tipo spin-glass, donde el desorden magnético genera una agrupación de momentos con baja energía de intercambio, ocasionando la discrepancia observada entre las mediciones ZFC y FC [66].

El material exhibe un ordenamiento ferromagnético en todo el rango de temperatura, como se refleja en las curvas de magnetización a T = 50 K y T = 300 K (Figura 32b). La intensidad de la magnetización aumenta a temperaturas más bajas, conforme a lo esperado por las curvas de susceptibilidad (Figura 32a). La irreversibilidad observada puede asociarse a la formación de dominios agrupados sin orden de largo alcance, característico de un comportamiento tipo spin-glass [67]. Entre las posibles causas del desorden magnético se encuentran distorsiones octaédricas [68] y efectos ferromagnéticos tipo Brillouin [69], entre otros.

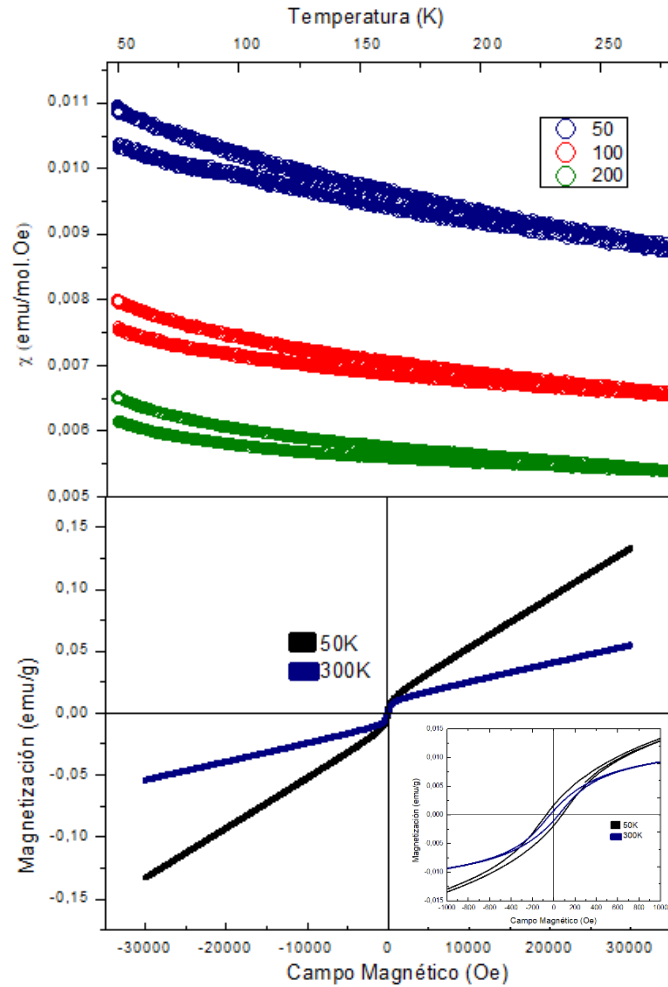


Figura 32 (a) Susceptibilidad magnética siguiendo los procedimientos ZFC y FC, y (b) comportamiento histórico.

$\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$

Con el objetivo de determinar las características magnéticas del material $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética dependientes de la temperatura siguiendo los procedimientos ZFC (Zero Field Cooled) y FC (Field Cooled). Como se muestra en la Figura 33a, se aplicaron campos externos de 50, 100 y 200 Oe en el régimen de temperatura $50 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$. Hay varias características observadas en la Figura 33a. Primero, la diferencia entre el comportamiento de los momentos magnéticos cuando la muestra se enfría en ausencia de campo y luego se le aplica un campo para medir mientras se incrementa la temperatura (procedimiento ZFC), en comparación con la medición mientras la temperatura disminuye con el campo aplicado (procedimiento FC), es evidente. A partir de esta diferencia, se determina la ocurrencia de irreversibilidad con valores de temperatura de 96 K para $H=50 \text{ Oe}$, 90 K para $H=100 \text{ Oe}$ y 88 K para $H=200 \text{ Oe}$. Tanto la ocurrencia de irreversibilidad como la disminución de la respectiva temperatura de irreversibilidad con el

aumento del campo aplicado son características de sistemas tipo spin-glass, donde el desorden magnético produce una distribución agrupada de momentos magnéticos con baja energía de intercambio, causando la diferencia en la respuesta magnética entre las mediciones ZFC y FC [70].

Dado que la caracterización estructural evidencia la formación de una superestructura con ordenamiento catiónico, se puede descartar la ocurrencia de frustración magnética como causa del efecto spin-glass en $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Mientras tanto, la disposición geométrica de la red cristalina, con claras distorsiones estructurales, puede dar lugar a una configuración no trivial de los momentos magnéticos, de modo que las interacciones magnéticas no están optimizadas para favorecer un único estado ordenado, resultando en desorden magnético [71].

Además, se observa que para los tres valores de campo aplicados a temperatura ambiente hay evidencia de una susceptibilidad magnética finita. Dado que las curvas no siguen un comportamiento de $1/T$, se podría afirmar que el material se magnetiza por debajo de una temperatura de ordenamiento cuyo valor excede la temperatura máxima de medición (temperatura ambiente).

Por otro lado, la Figura 33b revela la ocurrencia de una histéresis magnética muy débil (ver recuadro), además de una tendencia aparentemente lineal no saturada hasta campos aplicados de 30 kOe. La tendencia lineal de la curva puede asociarse con una respuesta de tipo antiferromagnética de los momentos de espín de los cationes Ru^{4+} , los cuales están ubicados en las coordinaciones octaédricas RuO_6 dentro de la celda unitaria del material $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$. Mientras tanto, las distorsiones octaédricas pueden dar lugar a efectos de inclinación de momento de espín, lo que introduce orientaciones débiles resultantes de una magnetización de tipo ferromagnético, evidenciando así la débil respuesta ferromagnética manifestada como una pequeña histéresis en la curva de la Figura 33b

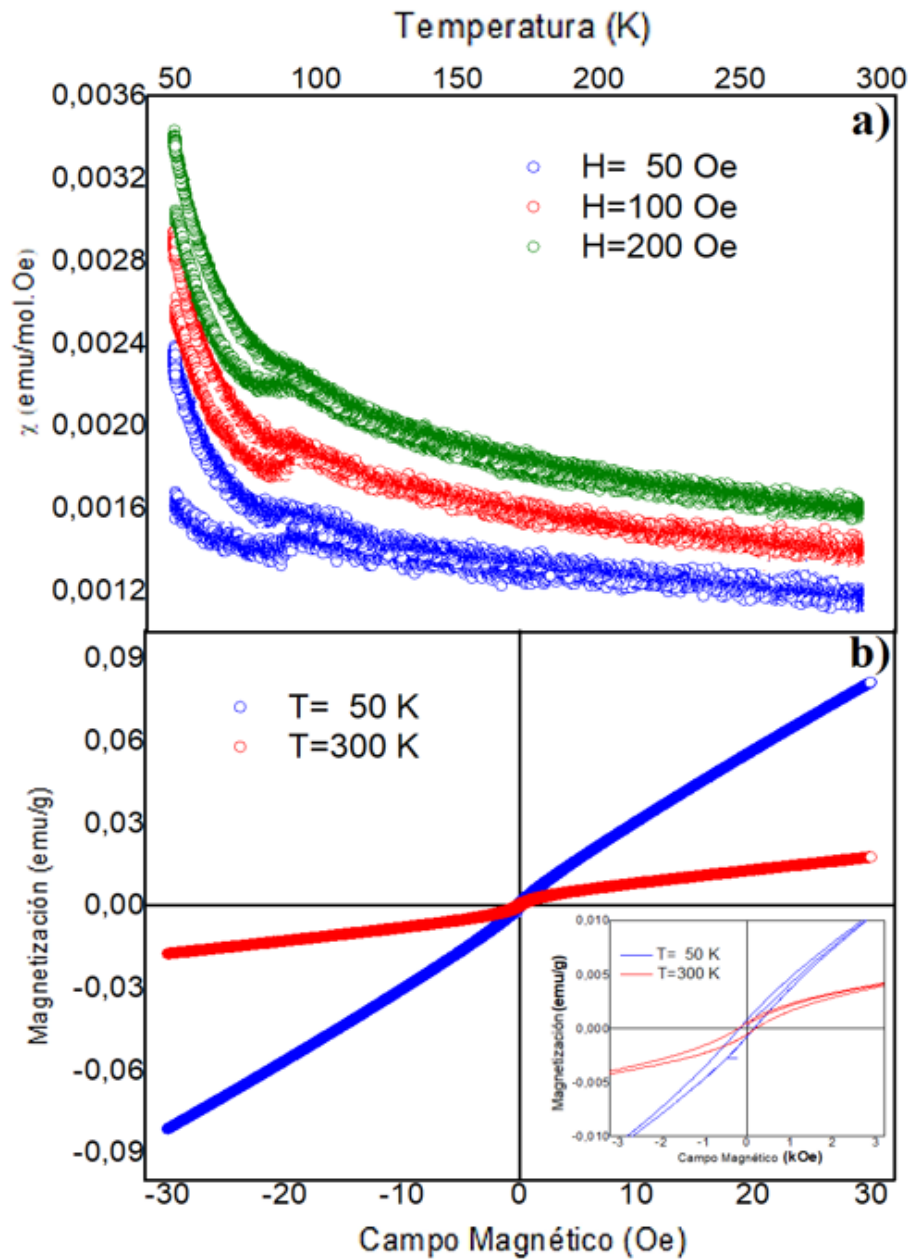


Figura 33. a) Susceptibilidad magnética medida en muestras de $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, siguiendo los procedimientos ZFC y FC con la aplicación de 50, 100 y 200 Oe. b) Curvas de magnetización en función del campo aplicado a 50 K y 300 K. El recuadro corresponde a una ampliación de la región histérica de la curva.

3.6 Estructura electrónica DFT

La Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*) por sus siglas DFT ha demostrado ser una técnica teórica para la predicción de propiedades físicas en materiales tipo perovskita [72]. Para analizar la estructura electrónica de los materiales $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ se tuvo en cuenta la siguiente metodología:

El estado de mínima energía se determinó mediante cálculos utilizando el código VASP, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y empleando el método Projector Augmented Wave (PAW) con una base de ondas planas. Las interacciones de intercambio y correlación se describieron mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Para lograr una alta precisión, se utilizó una energía de corte de ondas planas de 520 eV con los potenciales PAW-PBE, asegurando que las desviaciones en los cálculos de energía total permanecieran por debajo de 0.001 eV por átomo. La zona de Brillouin se muestreó utilizando el esquema Monkhorst-Pack con un punto k $7 \times 7 \times 5$, lo que mantuvo las fluctuaciones de energía por debajo de 1 meV por átomo, garantizando una convergencia precisa de los resultados.

Se aplicó el método de difuminado Methfessel-Paxton, con un ancho de difuminado de 0.05 eV, para determinar las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi, mejorando aún más la convergencia energética. Mediante estos parámetros computacionales, se alcanzó la convergencia de energía total dentro de 1 meV. Además, se optimizaron los parámetros de la red y las posiciones iónicas, reduciendo las fuerzas sobre los iones a menos de 30 meV/Å, asegurando la estabilidad estructural del sistema.

Estructura de bandas y densidad de estados para $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$.

La Figura 34 presenta la estructura de bandas electrónicas calculada para el compuesto $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$, con las contribuciones de espín hacia arriba y hacia abajo mostradas por separado para una evaluación individual.

Este análisis de bandas polarizadas en espín proporciona información crucial sobre las propiedades de conducción y el comportamiento magnético del material. El análisis revela que, en el estado fundamental, el material exhibe un comportamiento metálico para la orientación de espín hacia arriba, ya que múltiples bandas cruzan el nivel de Fermi.

En contraste, para la polarización de espín hacia abajo, se observa un comportamiento semiconductor, con un gap de banda directo de 2.3 eV. Esta combinación de características confirma la naturaleza mitad-metálica semiconductor del compuesto.

La discrepancia entre los valores teóricos y experimentales del gap de banda surge porque DFT calcula la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción, mientras que

el gap de banda obtenido mediante espectroscopía de reflectancia difusa corresponde al umbral de absorción de fotones.

Este último determina la energía necesaria para formar un excitón, un estado ligado de un electrón y un hueco, creado por la interacción electrostática de Coulomb tras la absorción de un fotón.

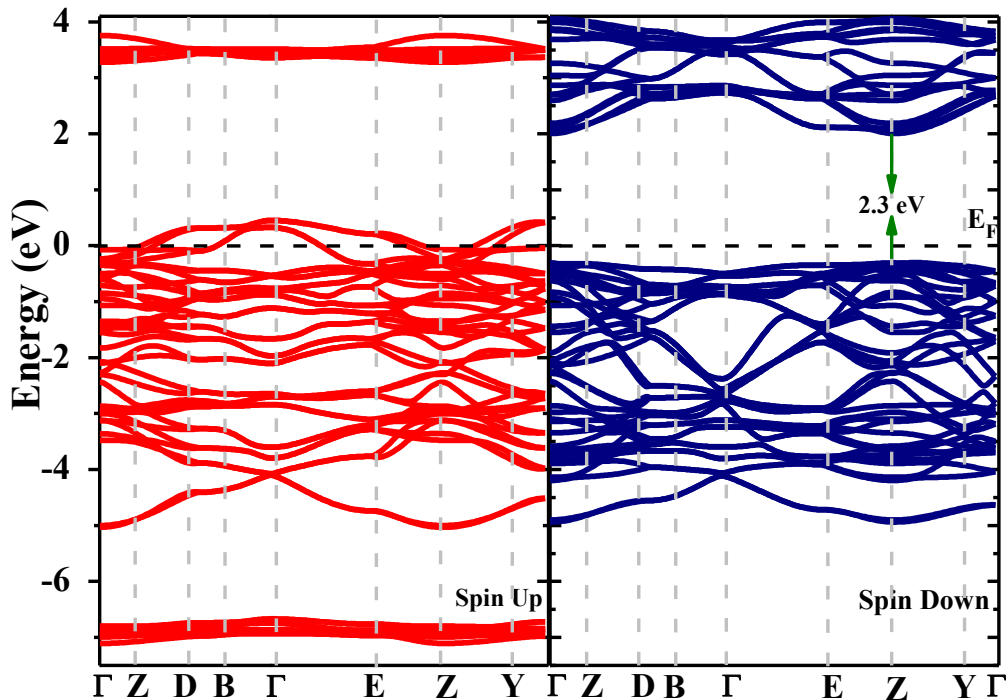


Figura 34 Estructura de bandas, donde la característica mitad-metálica es evidente.

La Figura 35a ilustra la densidad total de estados (DOS), donde la curva negra representa las contribuciones de los espines polarizados hacia arriba, y la curva roja representa las contribuciones de los espines polarizados hacia abajo.

Cerca de la energía de Fermi ($E_F = 0$ eV), se observa una diferencia significativa entre la DOS para ambas configuraciones de espín.

Como se muestra en la estructura de bandas, la configuración de espín hacia arriba exhibe estados cruzando el nivel de Fermi, lo que indica un comportamiento metálico.

En contraste, la configuración de espín hacia abajo muestra un gap semiconductor.

Este comportamiento asimétrico entre los estados de espín refuerza la naturaleza ferromagnética del material, con un momento magnético entero de $4.0 \mu_B/\text{uc}$.

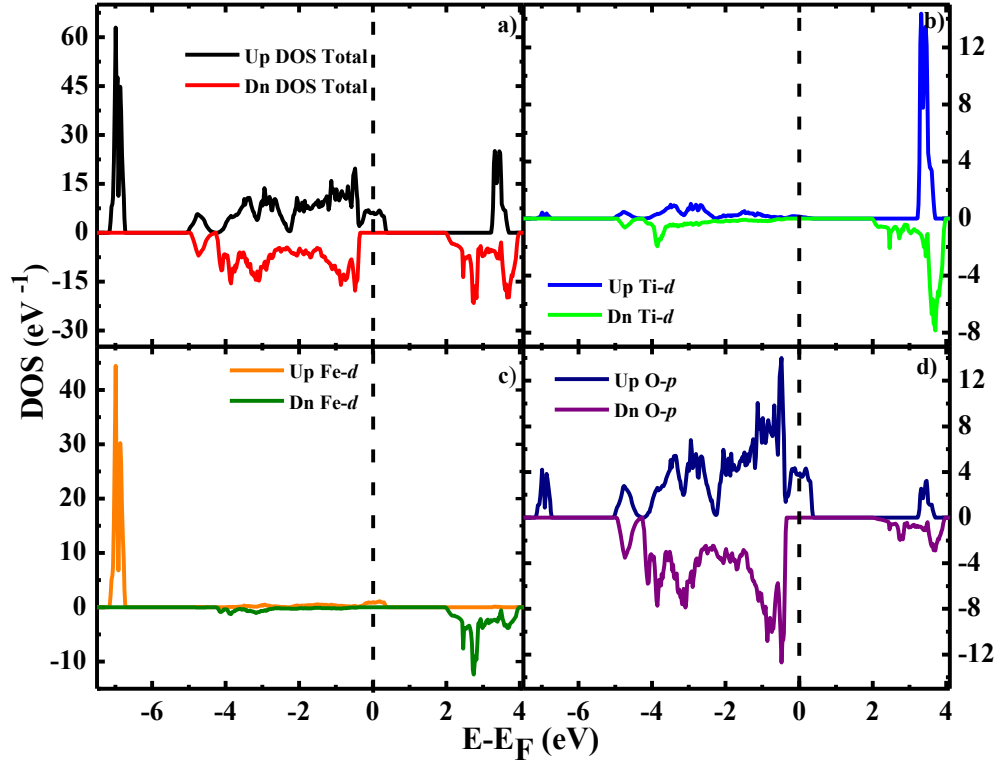


Figura 35 (a) Densidad total de estados para el material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$. (b) Contribución de los orbitales d de Ti, (c) Contribución de los orbitales d de Fe, (d) Contribución de los orbitales p de O a la densidad de estados.

La Figura 35b muestra la contribución de los orbitales d de Ti, donde la curva azul representa el espín hacia arriba y la curva verde representa el espín hacia abajo.

En la configuración de espín hacia arriba, los orbitales d de Ti contribuyen mínimamente cerca de la energía de Fermi (E_F), lo que indica que estos estados desempeñan un papel menor en la conducción metálica observada para esta configuración de espín, dado que la mayoría de los estados d de Ti están ubicados más lejos del nivel de Fermi, entre -5 eV y -2 eV.

Para la configuración de espín hacia abajo, los orbitales d de Ti están situados por debajo de la energía de Fermi, sin una contribución directa a los estados de conducción, lo que refuerza el carácter no conductor de esta polarización de espín.

La Figura 35c presenta la DOS parcial para los orbitales d de Fe. La curva naranja corresponde a la configuración de espín hacia arriba, y la curva verde a la configuración de espín hacia abajo.

En la configuración de espín hacia arriba, los orbitales d de Fe muestran una contribución significativa cerca del nivel de Fermi, lo que explica el comportamiento metálico en esta configuración. Sin embargo, en la configuración de espín hacia abajo, los orbitales d de Fe

presentan una clara separación entre los estados ocupados en la banda de valencia y los estados desocupados en la banda de conducción, lo que da lugar a la formación de un gap de banda.

La asimetría entre las contribuciones de espín hacia arriba y espín hacia abajo resalta una fuerte polarización de espín, siendo los orbitales d de Fe los principales contribuyentes al momento magnético del compuesto.

La Figura 35d muestra la contribución de los orbitales p de O, donde la curva azul representa los espines hacia arriba, y la curva morada representa los espines hacia abajo.

Los orbitales p de O tienen una contribución significativa a la DOS cerca del nivel de Fermi. Para la configuración de espín hacia arriba, los orbitales p de O ocupan estados entre -4.8 eV y 0.3 eV, lo que sugiere hibridación con los orbitales d de Ti y Fe.

Este resultado resalta la importancia de los enlaces interoctaédricos Fe-O-Ti en el comportamiento conductivo y ferromagnético del material.

En contraste, para la configuración de espín hacia abajo, los orbitales p de O están principalmente situados en la banda de valencia, entre -4.6 eV y -0.3 eV, lo que contribuye al carácter semiconductor del material.

La interacción entre los orbitales p de O y los orbitales d de Ti y Fe indica la ocurrencia de hibridaciones, las cuales influyen tanto en las propiedades de transporte de carga eléctrica como en el ordenamiento magnético del compuesto.

El Fe^{4+} posee una configuración $3d^4$ sin división de campo cristalino, lo que, según las reglas de Hund, da lugar a 4 momentos de espín desapareados.

La hibridación de estos momentos con los orbitales 2p es responsable del comportamiento conductivo del material en la orientación de espín hacia arriba y contribuye a las propiedades ferromagnéticas de esta doble perovskita.

En contraste, el Ti^{4+} tiene una configuración $3d^0$, con estados desocupados disponibles.

Esto explica la importante contribución de los orbitales desocupados en la banda de conducción, como se observa en la Figura 6b, lo que apoya la naturaleza semiconductor de la polarización de espín hacia abajo.

Estructura de bandas y densidad de estados para $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$

Se realizaron cálculos de estructura de bandas y densidad de estados. Los resultados de los cálculos de estructura de bandas se muestran en la Figura 36 para las dos orientaciones de espín. A la izquierda, para la polarización de espín hacia arriba, se observa la aparición de un gap de banda alrededor del nivel de Fermi, con un valor de 1.3 ± 0.1 eV, lo que permite clasificar el material como semiconductor para esta orientación de espín.

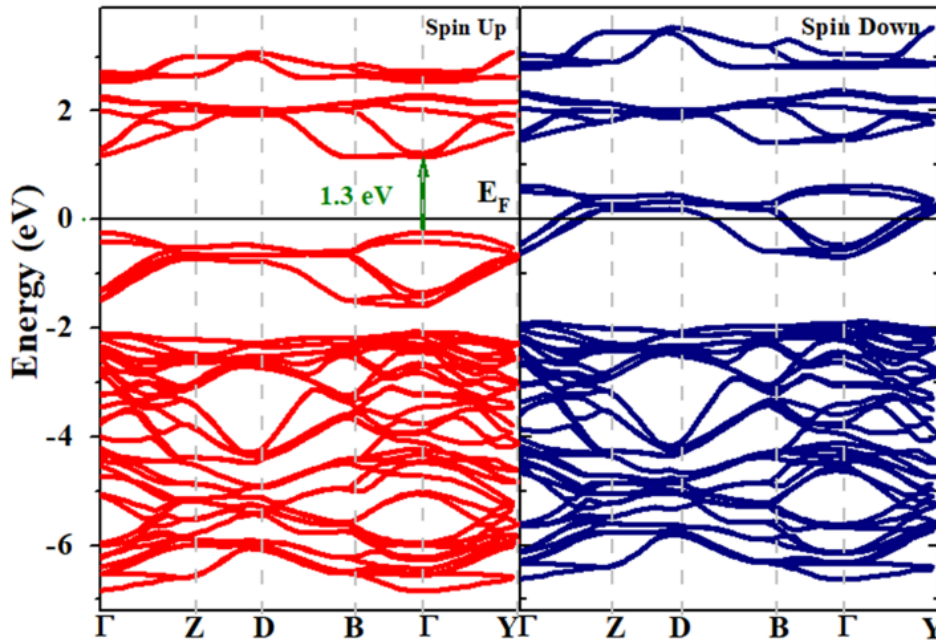


Figura 36. Estructura de bandas electrónicas calculada para el material $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$, considerando las orientaciones de espín hacia arriba (izquierda) y hacia abajo (derecha). En la figura, el valor de energía cero denota el nivel de Fermi.

Por otro lado, para la polarización de espín hacia arriba, las bandas más cercanas al nivel de Fermi lo atraviesan, como se espera en materiales conductores. Este tipo de comportamiento, no conductor para una orientación de espín y conductor para la otra, es característico de los denominados materiales mitad-metálicos. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales del gap de banda ocurre porque la DFT calcula la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción, mientras que el gap de banda obtenido mediante espectroscopía de reflectancia difusa representa el umbral de absorción de fotones. Este umbral corresponde a la energía necesaria para formar un excitón, que es un estado ligado de un electrón y un hueco creado por la interacción de Coulomb después de la absorción de un fotón.

Un resultado interesante en la Figura 36 se relaciona con la simetría de las bandas, que tiende a mantenerse cuando se comparan las dos polarizaciones de espín. Mientras tanto, los

estados de valencia cercanos al nivel de Fermi, responsables del carácter semiconductor en la configuración de espín hacia arriba, experimentan un desplazamiento hacia el nivel de Fermi en la polarización de espín hacia abajo, haciendo que el sistema sea conductor para esta orientación de espín.

Para examinar más de cerca las contribuciones específicas de los orbitales electrónicos cercanos al nivel de Fermi, se llevaron a cabo cálculos de densidad de estados para las configuraciones de espín hacia arriba y espín hacia abajo, como se muestra en la Figura 37, donde no se presentan los estados parciales debidos a los orbitales de Ca^{2+} , ya que no muestran contribuciones en la proximidad del nivel de Fermi.

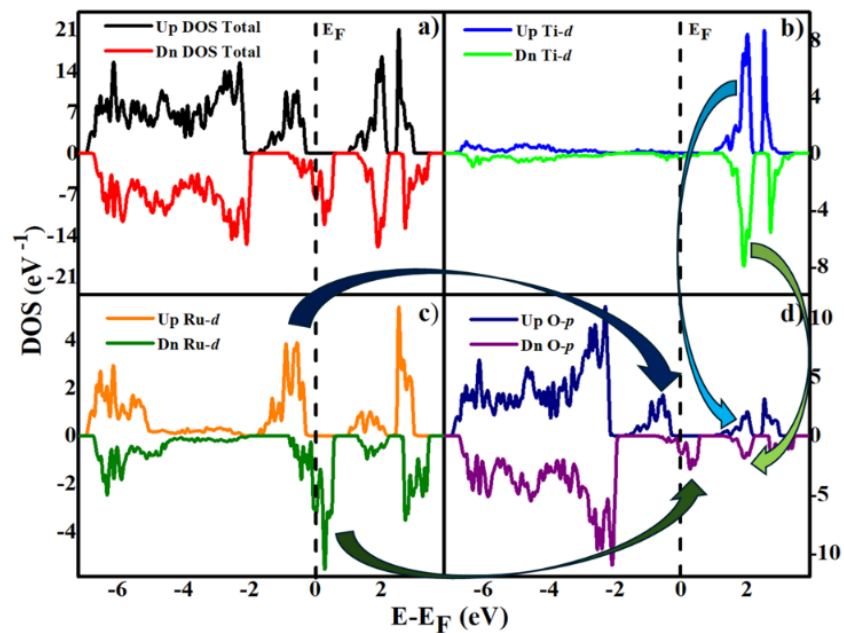


Figura 37. Densidad de estados electrónicos calculada en la vecindad del nivel de Fermi para la doble perovskita $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$: a) Total, b) Parcial debido a los orbitales de Ti^{4+} , c) Parcial debido a Ru^{4+} , d) Parcial debido a O^{2-} .

Las flechas representan las hibridaciones octaédricas TiO_6 (vertical) y RuO_6 (horizontal).

La densidad total de estados, ejemplificada en la Figura 37a, concuerda con la estructura de bandas, revelando claramente el comportamiento mitad-metálico mencionado anteriormente. A partir de la densidad de estados parciales, mostrada en las Figuras 37b, 37c y 37d, se puede inferir que la naturaleza semiconductor proviene de las hibridaciones entre cationes Ti^{4+} y aniones O^{2-} , que ocurren en los octaedros TiO_6 , mientras que la característica conductora se debe a las hibridaciones entre cationes Ru^{4+} y aniones O^{2-} en los octaedros RuO_6 . La diferencia entre estados con distintas polarizaciones de espín permitió obtener el momento magnético efectivo por celda unitaria, cuyo valor $2 \mu\text{B}$ corrobora la aparición del comportamiento mitad-metálico, ya que esto se cataloga como una de sus características esenciales.

Conclusiones

Ca₂TiFeO₆

Se ha llevado a cabo un estudio combinado, tanto teórico como experimental, sobre las propiedades semiconductoras y mitad-metálicas del material Ca₂TiFeO₆. Este compuesto cristaliza en una estructura de doble perovskita, caracterizada por el ordenamiento de los cationes Ti y Fe, formando una superestructura dentro del grupo espacial P2₁/n.

Las mediciones ópticas confirman que el material es un semiconductor de gap directo, con una energía de banda prohibida de $E_g = 1.2$ eV. Las mediciones eléctricas confirman la naturaleza semiconductoras de esta doble perovskita, con una transición entre dos mecanismos de transporte de carga: Variable Range Hopping (VRH) a bajas temperaturas y Small Polaron Hopping a altas temperaturas, lo que sugiere la presencia de efectos de desorden en el sistema.

El análisis de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, junto con mediciones de magnetización bajo campo aplicado, revela una respuesta ferromagnética, con evidencia sólida de frustración en los dominios magnéticos. La estructura electrónica de bandas indica un comportamiento metálico para una orientación de espín, mientras que la otra exhibe comportamiento semiconductor con un band gap directo, clasificándolo como un material mitad-metálico. Esto se corrobora con el momento magnético entero de 4.0 μ_B por celda unitaria.

El análisis de las contribuciones electrónicas a la densidad de estados parcial muestra que el comportamiento conductor y ferromagnético se debe a la hibridación de los orbitales 3d-Fe con los estados 2p-O en una orientación de espín, mientras que la naturaleza semiconductoras se atribuye principalmente a hibridaciones entre los enlaces Fe-O-Ti, donde los estados 3d-Ti permanecen completamente desocupados en la banda de conducción.

El sólido acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales en relación con la naturaleza ferromagnética mitad-metálica semiconductoras de Ca₂TiFeO₆ resalta su potencial aplicabilidad en dispositivos espintrónicos, los cuales dependen de la inyección de corrientes de espín polarizadas.

Ca₂TiRuO₆

El material Ca₂TiRuO₆, no reportado previamente, fue sintetizado mediante reacción en estado sólido. El análisis estructural, basado en el refinamiento de Rietveld de datos de difracción de rayos X, reveló que este compuesto cristaliza en una estructura de doble perovskita con ordenamiento catiónico, perteneciente al grupo espacial P2₁/n (#14).

Las imágenes de SEM muestran superficies con granos submicrométricos y aglomerados altamente porosos. La espectroscopía de rayos X característicos indica que la composición del material coincide en un 98.5% con la esperada según su estequiometría.

El análisis óptico, mediante reflectancia difusa, evidencia un comportamiento semiconductor con un band gap de $E_g = 0.89$ eV. Las mediciones eléctricas confirman la naturaleza semiconductor de esta doble perovskita, con una transición entre dos mecanismos de transporte de carga: Variable Range Hopping (VRH) a bajas temperaturas y Small Polaron Hopping a altas temperaturas, lo que sugiere la presencia de efectos de desorden en el sistema.

Las curvas I-V exhiben un comportamiento no lineal tipo varistor, ajustándose aceptablemente al modelo cuasi-hidrodinámico de semiconductores. La irreversibilidad observada en las mediciones ZFC y FC de la susceptibilidad en función de la temperatura evidencia desorden magnético, lo que indica un comportamiento tipo spin-glass en los momentos magnéticos.

Las curvas de magnetización, sin tendencia a la saturación, sugieren una respuesta antiferromagnética con una histéresis ferromagnética incipiente, atribuida al acantamiento de los momentos de espín generado por distorsiones estructurales.

Los cálculos de estructura de bandas y densidad de estados electrónicos revelan un comportamiento mitad-metálico, con un canal de espín semiconductor ($E_g = 1.3$ eV), dominado por hibridaciones entre los orbitales 3d-Ti⁴⁺ y 2p-O²⁻ en los octaedros TiO₆, y un canal conductor, asociado a hibridaciones entre los orbitales 4d-Ru⁴⁺ y 2p-O²⁻ en los octaedros RuO₆.

Las propiedades de Ca₂TiRuO₆ sugieren una potencial aplicabilidad en dispositivos espintrónicos, permitiendo la inyección de corrientes de espín polarizadas gracias a su mitad-metalicidad, junto con la manipulación de información basada en su respuesta semiconductor. La presencia de semi-metalicidad se atribuye al desacoplamiento del momento angular orbital, lo que intensifica el acoplamiento espín-órbita.

Bibliografía

- [1] Park, N. G. (2015). Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2), 65–72. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2014.07.007>
- [2] Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000). The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26. <https://doi.org/10.1007/S100190000062>
- [3] Quan, L. N., Rand, B. P., Friend, R. H., Mhaisalkar, S. G., Lee, T. W., & Sargent, E. H. (2019). Perovskites for next-generation optical sources. *Chemical Reviews*, 119(12), 7444–7477.
- [4] Anderson, M. T., Greenwood, K. B., Taylor, G. A., & Poeppelmeier, K. R. (1993). B-cation arrangements in double perovskites. *Progress in Solid State Chemistry*, 22(3), 197–233.
- [5] Zhao, F., Yue, Z., Gui, Z., & Li, L. (2005). Preparation, characterization and microwave dielectric properties of A_2BWO_6 (A = Sr, Ba; B = Co, Ni, Zn) double perovskite ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(11R), 8066.
- [6] Fu, W. T., & Ijdo, D. J. W. (2005). On the space group of the double perovskite Ba_2PrIrO_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(4), 1312–1316.
- [7] Dias, A. C., Lima, M. P., & Da Silva, J. L. (2021). Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of $CsGeX_3$ (X = Cl, Br, I) perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(35), 19142–19155.
- [8] Alkathy, M. S., Zabotto, F. L., Lente, M. H., & Eiras, J. A. (2020). Octahedral distortion and oxygen vacancies induced band-gap narrowing and enhanced visible light absorption of Co/Fe co-doped $Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti_3O_{12}$ ferroelectrics for photovoltaic applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(46), 465106.
- [9] Zhou, Y., Dong, S., Shan, C., Ji, K., & Zhang, J. (2022). Two-dimensional ferroelectricity induced by octahedral rotation distortion in perovskite oxides. *Physical Review B*, 105(7), 075408.
- [10] Aso, R., Kan, D., Shimakawa, Y., & Kurata, H. (2013). Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface. *Scientific Reports*, 3(1), 2214.
- [11] Gao, Y., Wang, J., Wu, L., Bao, S., Shen, Y., Lin, Y., & Nan, C. (2015). Tunable magnetic and electrical behaviors in perovskite oxides by oxygen octahedral tilting. *Science China Materials*, 58, 302–312.

- [12] Thomas, N. W. (1996). The compositional dependence of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52(1), 16–31.
- [13] Glazer, A. M., Mabud, S. A., & Clarke, R. (1972). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*.
- [14] Shirokov, V. B., & Torgashev, V. I. (2004). Tilting structures in perovskites. *Crystallography Reports*, 49, 20–28.
- [15] Woodward, P. M. (1997). Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(1), 32–43.
- [16] Lufaso, M. (2002). *Perovskite synthesis and analysis using structure prediction diagnostic software* (Doctoral dissertation).
- [17] Hummel, R. E. (1998). *Electrical properties of materials*. In *Understanding Materials Science: History, Properties, Applications* (pp. 180–216).
- [18] Jayendran, A., & Jayendran, R. (1996). Conductors, insulators and semiconductors. *Englisch für Elektroniker: Ein Lehr- und Übungsbuch für das technische Englisch*, 1–7.
- [19] Kittel, C. (2003). *Introducción a la física del estado sólido* (3rd ed.). Barcelona: Editorial Reverté S.A.
- [20] Mizutani, U. (2001). *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge University Press.
- [21] Singleton, J. (2001). *Band theory and electronic properties of solids* (Vol. 2). Oxford University Press.
- [22] Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H., & Xia, Y. (2007). Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*, 19(1), 33–60.
- [23] Purcell, E. M. (1969). *Electricidad y magnetismo*. España: Reverté.
- [24] Alarcón, C. (2011). Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ utilizando el método de reacción de estado sólido (Tesis de grado). Universidad Nacional de Colombia.
- [25] Cardona, J. (2014). Producción y caracterización de nuevos materiales multiferróicos de la familia $\text{RMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (R = Ho, Dy, Gd) (Tesis de grado). Universidad Nacional de Colombia.
- [26] Callister, W. D. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

- [27] Blanco, F. (2001). Materiales cerámicos, sinterización, estado sólido. Universidad de Oviedo, Escuela de Minas, España.
- [28] Guinier, A. (1994). X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.
<https://books.google.es/books?id=Ipr3DQAAQBAJ&lpg=PP2&ots=SQ2vQ2oNnb&dq=x%20ray%20diffraction&lr&hl=es&pg=PA4#v=onepage&q=x%20ray%20diffraction&f=false>
- [29] Elton, L. R. B., & Jackson, D. F. (1969). X-ray Diffraction and the Bragg Law.
<https://doi.org/10.1119/1.1972439>
- [30] Rietveld, H. M. (2002). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71.
- [31] Pérez, G. A., & Colorado, H. D. (2011). Difracción de rayos X y el método Rietveld: teoría y software de refinamiento. Universidad del Valle.
- [32] Villa Hernández, J. I. Estudio de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en materiales de tipo perovskita $A_2BB'O_6$.
- [33] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). En W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York, NY.
- [34] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- [35] Steyn, J. B., Giles, P., & Holt, D. B. (1976). An efficient spectroscopic detection system for cathodoluminescence mode scanning electron microscopy (SEM).
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1976.tb02430.x>
- [36] Nieto, L. I. (2008). Determinación de las propiedades espectroscópicas y estudio de reacciones en fase heterogénea de nuevos compuestos orgánicos oxigenados presentes en la troposfera (Tesis de doctorado). Repositorio institucional de la UNLP.
- [37] Landi Jr, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341, 114573.
- [38] Yuan, L. D., Deng, H. X., Li, S. S., Wei, S. H., & Luo, J. W. (2018). Unified theory of direct or indirect band-gap nature of conventional semiconductors. *Physical Review B*, 98(24), 245203.
- [39] Rosales, A., & Rivera, J. A. (2007). Funcionamiento de un magnetómetro (VSM). *Revista Colombiana de Física*, 38(77).

- [40] Hossain, A., Volegov, A. S., Sakthipandi, K., Kiselev, E. A., Cherepanov, V. A., Mukhanova, E. A., & Soldatov, A. V. (2023). Structural and electrical properties of ceramics. *Ceramics International*, *49*, 29229–29236.
- [41] Subudhi, D. K., Biswal, B., Jena, S., Pattanaik, P., & Mishra, D. K. (2024). Phase transformations and electrical transport mechanisms. *Phase Transitions*, *97*, 557–570.
- [42] Howard, C. J., Kennedy, B. J., & Woodward, P. M. (2003). Crystallographic studies of perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, *59*, 463–471.
- [43] Albrecht, E. K., & Karttunen, A. J. (2023). Advances in perovskite chemistry. *Dalton Transactions*, *52*, 12461–12469.
- [44] Brown, I. D. (2009). Bond valence model and its applications. *Chemical Reviews*, *109*, 6858–6919.
- [45] Deluque Toro, C. E., Vergara, V. E., Gil Rebaza, A. V., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2023). Electronic and structural properties of oxides. *Physica B*, *666*, 415132.
- [46] Lufaso, M. W., Barnes, P. W., & Woodward, P. M. (2006). Distortions in double perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, *62*, 397–410.
- [47] Cuervo Farfán, J. A., Deluque Toro, C. E., Parra Vargas, C. A., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2020). Electrical and magnetic responses of perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, *8*, 14925–14938.
- [48] Deluque-Toro, C. E., Ariza-Echeverri, E. A., Landínez-Téllez, D. A., Vergara, D., & Roa-Rojas, J. (2024). Optical analysis of perovskite materials. *Applied Sciences*, *14*, 7326.
- [49] He, J., Borisevich, A., Kalinin, S. V., Pennycook, S. J., & Pantelides, S. T. (2010). Atomic-scale studies of perovskite defects. *Physical Review Letters*, *105*, 227203.
- [50] Allen, P. B., Berger, H., Chauvet, O., Forro, L., Jarlborg, T., Junod, A., Revaz, B., & Santi, G. (1996). Electronic properties of transition-metal oxides. *Physical Review B*, *53*, 4393–4398.
- [51] Maiti, K. (2006). Spectroscopic investigation of electronic structures. *Physical Review B*, *73*, 235110.
- [52] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Computational methods for materials science. *Computational Materials Science*, *6*, 15–50.
- [53] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). Advanced modeling techniques for solid-state physics. *Physical Review B*, *59*, 1758–1775.
- [54] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, *50*, 17953–17979.


- [55] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation method. *Physical Review Letters*, *77*, 3865–3868.
- [56] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, *13*, 5188–5192.
- [57] Methfessel, M., & Paxton, A. T. (1989). Electronic structure calculations. *Physical Review B*, *40*, 3616–3621.
- [58] Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. (2013). Refinement techniques for crystallographic analysis. *Journal of Applied Crystallography*, *46*, 544–549.
- [59] Sands, D. E. (1993). Introduction to crystallography. Dover Publications.
- [60] Sarmiento Vanegas, J. A., Cuervo Farfán, J. A., Deluque Toro, C. E., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2024). Magnetic and structural properties of complex oxides. *Physica B*, *687*, 416079.
- [61] Islam, M. A., Rondinelli, J. M., & Spanier, J. E. (2013). Electronic correlations in oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *25*, 175902.
- [62] Cuervo Farfán, J. A., Aljure García, D. M., Cardona, R., Rodríguez, J. A., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2017). Low-temperature studies of perovskite oxides. *Journal of Low Temperature Physics*, *186*, 295–315.
- [63] Kubelka, P., & Munk, F. (1931). Theory of diffuse reflectance. *Zeitschrift für Technische Physik*, *12*, 593–601.
- [64] Kumar, V., Sharma, S. K., Sharma, T. P., & Singh, V. (1999). Optical properties of semiconductors. *Optical Materials*, *12*, 115–119.
- [65] Gusakova, J., Tay, B. K., & Gusakov, V. (2016). Semiconductor properties in solid-state physics. *Physica Status Solidi A*, *213*, 2834–2837.
- [66] Lu, P., Liang, D., Chen, Y., Zhang, C., Quhe, R., & Wang, S. (2017). Computational analysis of semiconductor properties. *Scientific Reports*, *7*, 10594.
- [67] Heikes, R., & Urc, R. (1961). *Thermoelectricity: Science and Engineering*. New York.
- [68] Han, H., Lee, J. S., Ryu, J. H., Kim, K. M., Jones, J. L., Lim, J., Guillemet-Fritsch, S., Lee, H. C., & Mhin, S. (2016). Influence of structural properties on thermoelectric performance. *Journal of Physical Chemistry C*, *120*, 13667–13674.
- [69] Nieto Camacho, J. A., Cardona Vásquez, J. A., Sarmiento Santos, A., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2020). Structural and electronic properties of perovskites. *Journal of Materials Research and Technology*, *9*, 10686–10697.

- [70] Jünger, A. (2001). *The Quantum Hydrodynamic Model*. En *Quasi-hydrodynamic Semiconductor Equations* (Vol. 41). Birkhäuser, Basel.
- [71] Blatter, G., & Greuter, F. (1986). Charge transport phenomena in semiconductors. *Physical Review B*, 33, 3952.
- [72] Zhao, G., Joshi, R. P., Lakdawala, V. K., & Hjalmarson, H. P. (2007). Electrical breakdown mechanisms in dielectric materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 14, 1007.

A. Anexo: Productos Académicos.

1. Artículo publicado

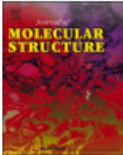
Journal of Molecular Structure 1314 (2024) 138821




Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstr



Evidence of multifunctional properties of ferromanganite $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$



D.A. Rueda^a, J.S. Ibáñez-Sotelo^a, L.V. Parra-Mesa^a, A.F. Hernández-Valero^a, J.A. Sarmiento Vanegas^a, C.E. Deluque Toro^b, D.A. Landínez Téllez^{a,c}, J. Roa-Rojas^{a,c,*}

^a Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá D.C., Colombia
^b Grupo de Nuevos Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Magdalena, Santa Marta, Colombia
^c Grupo de Estudios de Materiales GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá D.C., Colombia

<p>ARTICLE INFO</p> <hr/> <p>Keywords: Crystal structure Ferromagnetic response Optical and electrical semiconduction Electronic calculations</p>	<p>ABSTRACT</p> <hr/> <p>Synthesis and characterization of the magnetic and electrical properties of the perovskite-type ferro-magnetite $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ are reported. Structural analysis reveals crystallization of the material in an orthorhombic structure, space group Pbnm (#62). The optical response suggests semiconductor-type behavior with bandgap $E_g=2.3$ eV. Susceptibility curves as a function of temperature and magnetization as a function of applied field suggest a soft ferromagnetic type response below room temperature, with evidence of disorder characterized by magnetic irreversibility at low temperatures and low applied fields. Resistivity measurements as a function of temperature and corroborate the semiconductor nature of the material and hysteretic I-V curves enhance its applicability in programmable logic memory devices. Band structure calculations around the Fermi level result in two different band gap values for the two spin up and spin down polarizations, as expected in ferromagnetic semiconductor materials. The hybridizations observed in the density of states curves as a function of energy suggest that the ferromagnetic character is due to double exchange mechanisms, coexisting with antiferromagnetic super-exchange, which is essentially due to the disorder of Fe^{3+} and Mn^{4+} cations in the octahedra along the three crystallographic axes.</p>
---	--

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138821>

2. Artículo publicado

Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
48(188):474-482, julio-septiembre de 2024. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.2651>

Physical Sciences

Original article

Ca₂TiFeO₆ ordered perovskite: A comprehensive study of its structure and magnetic attributes

Perovskita ordenada Ca₂TiFeO₆: un estudio exhaustivo de su estructura y atributos magnéticos

● Laura Vanessa Parra-Mesa^{1*}, Carlos A. Parra-Vargas², ● Indry M. Sazvedra-Gaona²,
● David A. Landinez-Téllez³, ● Jairo Roa-Rojas^{1,3}

¹ Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC, Colombia

² Grupo de Física de Materiales, Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

³ Grupo de Estudios de Materiales GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia

Abstract

The use of materials in contemporary technology heavily relies on their nanostructural, physical, and chemical attributes. The specific domain within technology referred to as spintronics, encompasses the realm of spin transport electronics. Spintronics delves into the electron spin, its inherent magnetic moment and fundamental charge, and the manipulation of these intrinsic characteristics to develop solid-state devices. In metallic systems, spintronics encloses phenomena like spin-charge coupling, which includes ferro- and ferrimagnetic materials, giant and colossal magnetoresistive materials, and metallic spins. Among the most versatile materials in the evidence of exotic properties, one of the most representative families is the so-called perovskites, widely studied in recent years including their properties in solar cell technology. Here, we present some crystallographic, compositional, morphological, optical, and magnetic attributes of the Ca₂TiFeO₆ double perovskite material, synthesized by the standard solid-state reaction method from high-purity precursor oxides. Rietveld refinement of experimental X-ray diffraction data revealed that this material crystallizes in a monoclinic perovskite-type structure with alternating ordering of Ti-Fe cations along the three crystallographic axes. The strongly granular surface character of the Ca₂TiFeO₆ materials was observed in the images from a scanning electron microscope; the electron X-ray energy dispersive spectra revealed a close match of sample composition to that expected from their chemical formula. The diffuse reflectance spectrum showed the semiconductor feature of the material with a 1.02 eV bandgap. The magnetic characterization in the 50 K < T < 335 K regime and the applied fields up to 1 kOe showed the ferromagnetic response of the material over the entire temperature range measured. These properties are promising in the spintronics industry for devices where the same material serves to process, record, read, and erase information as in the spin transistors.

Keywords: Double perovskite; Structure; Ferromagnetism; Semiconductor; Spintronics.

Resumen

La utilización de materiales en la tecnología contemporánea depende en gran medida de sus atributos nanoestructurales, físicos y químicos. El ámbito tecnológico específico de la espintrónica abarca la electrónica de transporte de espín. La espintrónica estudia a profundidad el espín electrónico, su momento magnético inherente, la carga fundamental y la manipulación de estas características intrínsecas para el desarrollo de dispositivos de estado sólido. En los sistemas metálicos, la espintrónica explora fenómenos como el acoplamiento espín-carga, incluidos los materiales ferro y ferrimagnéticos, los materiales magnetorresistivos gigantes y colosales, y los espines metálicos. Entre los materiales más versátiles en la evidencia de propiedades exóticas, una de las familias más representativas es la de las perovskitas, cuyas propiedades han sido ampliamente estudiadas en los últimos años en el campo de la tecnología de células solares. Presentamos aquí los atributos

Citation: Parra-Mesa LV, et al.
Ca₂TiFeO₆ ordered perovskite: A comprehensive study of its structure and magnetic attributes. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 48(188):474-482, julio-septiembre de 2024. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.2651>

Editor: Rafael González Hernández

*Corresponding author:

Laura Vanessa Parra-Mesa;
lparra@unal.edu.co

Received: May 22, 2024

Accepted: July 31, 2024

Published on line: August 20, 2024



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

<https://doi.org/10.18257/raccefyn.2651>

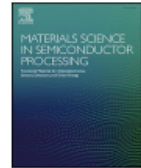
3. Artículo publicado



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp



Superstructural arrangement and half-metallic semiconductor nature of the ferromagnetic material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$

C.E. Deluque-Toro^a, L.V. Parra-Mesa^b, E.A. Ariza-Echeverri^{a,*}, D.A. Landínez-Téllez^{b,c}, J. Roa-Rojas^{b,c}

^a Grupo de Nuevos Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Magdalena, Santa Marta, 470004, Colombia

^b Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, 111321, Bogotá DC, Colombia

^c Grupo de Estudios de Materiales GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, 111321, Bogotá D.C., Colombia

ARTICLE INFO

Keywords:

Spintronics
Perovskites oxides
Spin-polarized currents
Multifunctional materials
First-principles calculations

ABSTRACT

The modern technological applicability of materials depends substantially on their structural and physical properties. In the area of spintronics, materials design focuses on attributes such as multiferroicity, colossal magnetoresistance, ferromagnetism in semiconductors and half-metallicity, among others, which are conducive to the development of devices based on spin-polarized currents. For these purposes, the perovskite family has proven useful for spin technologies. In this manuscript, the synthesis of the material $\text{Ca}_2\text{TiFeO}_6$ is reported. Crystallographic analysis reveals that it adopts a monoclinic structure (space group $\text{P}2_1/n$), classifiable as a double perovskite type due to the ordered distribution of Ti and Fe cations along the crystallographic axes, forming a superstructure. Magnetic response measurements show the ferromagnetic feature and band structure, and density of electronic states calculations suggest the occurrence of half-metallicity. For one of the spin orientations, the material behaves like a metal due to strong hybridizations of the 4d-Fe orbitals with 2p-O, and for the other like a semiconductor with band gap of 2.3 eV, thanks to the availability of 3d-Fe and 3d-Ti states in the conduction band. The results demonstrate the multifunctionality of the material for use in spintronics technology.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109539>

4. Artículo Sometido.



Journal of
Materials Chemistry C

Half-metallicity induced by spin-orbit coupling in the superstructured perovskite $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$

Journal:	<i>Journal of Materials Chemistry C</i>
Manuscript ID	Draft
Article Type:	Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Parra-Mesa, Laura Vanessa; Universidad Nacional de Colombia, Physics Ortiz Salamanca, Henry; Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Sciences Roa-Rojas, J.; Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Physics Deluque Toro, Crispulo; Universidad del Magdalena, Engineering Landínez Téllez, David; Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Physics

SCHOLARONE™
Manuscripts

ARTICLE

Half-metallicity induced by spin-orbit coupling in the superstructured perovskite $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Laura Vanessa Parra-Mesa,^a Crispulo E. Deluque Toro,^b David A. Landínez Téllez,^{a,c} Henry M. Ortiz Salamanca^d and Jairo Roa-Rojas*^{a,c}

The synthesis process and the characterisation of structural, morphological, compositional, optical, electrical and magnetic properties of the $\text{Ca}_2\text{TiRuO}_6$ material are described and analysed. Rietveld refinement of X-ray diffraction data showed crystallisation of the material into a perovskite-like structure, given by the $\text{P2}_1/n$ space group. Scanning electron microscopy reveals images of granular, porous surface morphology with submicrometre-sized grains. Semi-quantitative analysis of energy dispersive spectroscopy does not reveal the presence of compositional impurities. Diffuse reflectance spectroscopy analyses show a direct gap semiconductor-type optical bandgap $E_g=0.89$ eV. Electrical measurements corroborate the semiconducting nature of the material with evidence of two types of transport mechanisms, variable range hopping at low temperatures and small polaron hopping at high temperatures. The I-V curves conform to varistor-type behaviour. The magnetic susceptibility as a function of temperature evidences irreversible behaviour characteristic of magnetically disordered systems and the magnetisation allows inferring antiferromagnetic behaviour with weak ferromagnetic hysteresis due to canting of the spin moments of Ru^{4+} cations, because of octahedral distortions in the crystal cell. Band structure and density of electronic states calculations exhibit half-metallic behaviour, caused by a shift of the 4d- Ru^{4+} orbitals from the valence band into the conduction band, crossing the Fermi level for the spin-down configuration, while the spin-up polarisation remains semiconducting. The half-metallic character is attributed to strong spin-orbit coupling effects caused by the quenching of the orbital angular momentum of 4d- Ru^{4+} .

B. Anexo: Evento Académico.

The
American
Ceramic
Society



Certificate of Appreciation

Presented to

Laura Vanessa Parra Mesa
Universidad Nacional de Colombia

For their presentation:

Ca₂TiFeO₆ ordered perovskite: A comprehensive study of its structure and magnetic attributes
Authors: **L. Vanessa Parra Mesa; J. Roa-Rojas ; Carlos A. Parra Vargas ; D.A. Landínez Téllez ; Indry M. Saavedra Gaona**

at the

The Pan American Ceramics Congress

April 7-11, 2024
Panama City, Panama