

ESTRUCTURA DEL NUEVO COMPUESTO  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ JORGE LUIS IZQUIERDO<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Laboratorio de Materiales Cerámicos y Vítreos, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, A.A. 568, Medellín, Colombia<sup>2</sup> Instituto Tecnológico Pascual Bravo, Institución Universitaria, Adscrita a la alcaldía de Medellín, A.A. 6564, Medellín, Colombia.

jorge.izquierdo@pascualbravo.edu.co

## RESUMEN

Las muestras policristalinas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fueron obtenidas por reacción estándar en estado sólido y sus propiedades estructurales y morfológicas fueron estudiadas cuidadosamente. El patrón de difracción de rayos X muestra reflexiones de una estructura hexagonal pura (grupo espacial  $P6_3mc$ ) con parámetros de red  $a=6.3065 \text{ \AA}$ ,  $c=10.2558 \text{ \AA}$  muy cercanos a aquellos reportados en la literatura.

**Palabras claves:** Cobaltita, Frustración geométrica, Red kagomé

## ABSTRACT

Polycrystalline  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  samples were obtained by standard solid state reaction and their structural properties carefully studied. The X-ray powder diffraction pattern showed reflexes of a pure hexagonal structure (space group  $P6_3mc$ ) with lattice parameters  $a=6.3065 \text{ \AA}$  and  $c=10.2558 \text{ \AA}$  being very close to those reported in the literature.

**Keywords:** Cobaltite, Geometrical frustration, kagomé lattice.

## 1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, fueron reportados una nueva clase de materiales magnéticos geoméricamente frustrados con la fórmula  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$ , ( $R=Y$ , ion de tierra rara) [1]. La estructura cristalina de este compuesto, fue reportado por primera vez para la composición  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ , [2] con estructura hexagonal similar a la de  $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$  [3]. La estructura cristalina de este compuesto comprende capas formadas por dos tipos diferentes de tetraedros cobalto-oxígeno,  $(\text{Co}1)\text{O}_4$  y  $(\text{Co}2)\text{O}_4$ , los cuales están conectados por esquinas y caracterizados por longitudes diferentes de enlaces. Esta característica fue interpretada como aquella favoreciendo el ordenamiento real de los cationes de Co en estados de oxidación diferentes [2]. Debido al hecho que la energía del campo cristalino difiere

poco de las energías de intercambio intratómico en cristales que contienen iones de Co, este último puede residir en diferentes estados de espín dependiendo de las condiciones externas reales (temperatura y presión) [4]. Por ejemplo, iones de  $\text{Co}^{3+}$  pueden existir en el estado de espín bajo (LS,  $S=0$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ), estado de espín intermedio (IS,  $S=1$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ) y estado de espín alto (HS,  $S=2$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Son precisamente los diferentes estados de espín del ion de cobalto y la estructura de capas bidimensional (2D) de las cobaltitas quienes dan cuenta de la riqueza en propiedades fisicoquímicas mostradas por esta clase de compuestos [4].

## 2. EXPERIMENTAL

Las muestras policristalinas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fueron preparadas mediante reacción en estado sólido

a partir de una mezcla de precursores [ $Y_2O_3$ ,  $Ba(CH_3COO)_2$  y  $Co_2O_3$ ] de alta pureza en polvo a través de un mortero de ágata. La calcinación de la mezcla estequiométrica de  $YBaCo_4O_{7.6}$  se realizó en un horno programable MAXTHERMO MC - 2838 en atmósfera de aire. El primer tratamiento térmico fue realizado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 h. Seguidamente se aumentó la temperatura hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  con una rata de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de calcinación de 48h. Una vez finalizado este proceso se desconectó el horno dejando que la muestra se enfríe hasta temperatura ambiente de una forma natural. La cinética de la reacción se estudió mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA) usando un sistema Netzsch STA 409C de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Las muestras (43.9 mg) se calentaron hasta  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en flujo constante de oxígeno ( $\sim 5.12\text{ mlmin}^{-1}$ ).

### 3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE $YBaCo_4O_{7.6}$ POLICRISTALINO

El compuesto en su forma estequiométrica ( $YBaCo_4O_7$ ) tiene los átomos de oxígeno apilados a lo largo de un eje único en la secuencia -A-B-C-B- que podría describirse como una mezcla entre estructuras *hcp* y *ccp*. Cada octavo átomo de O es remplazado por uno de Ba. Esto hace que el Ba tenga coordinación 12 formando un anticubotaedro. Los poliedros comparten las esquinas y forman una red similar al empaquetamiento cerrado hexagonal mostrado en la figura 1.1(a). Aquí, los octaedros conteniendo Y pueden encontrarse en los espacios tetraedrales no ocupados como lo muestra la figura 1.1(b). Los espacios coordinados octaedralmente son ocupados por cuatro tetraedros de Co compartiendo un átomo de O [figura 1.1(c)]. Este átomo de O es el único que no hace parte de los poliedros de Ba. Aunque es probable que los átomos de Co tengan estados

de oxidación mezclados ( $3Co^{2+}$ ,  $1Co^{3+}$ ), ninguna de las simetrías se rompe sugiriendo que  $Co^{3+}$  se distribuye aleatoriamente entre los tres tetraedros (Co2) simétricamente equivalentes y ubicados alrededor de ejes triples. Sin embargo, el cuarto tetraedro, situado a lo largo de este eje (Co1), podría contener  $Co^{2+}$  y  $Co^{3+}$  en alguna relación. Las unidades de este cuarto tetraedro están enlazadas en capas con 6 unidades más, una sobre cada átomo de oxígeno en la capa central. Cada unidad esta también conectada con otras dos unidades a lo largo de un eje único, aunque las unidades están giradas  $180$  grados de la una a la siguiente.

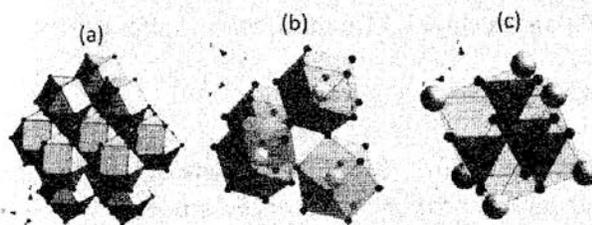
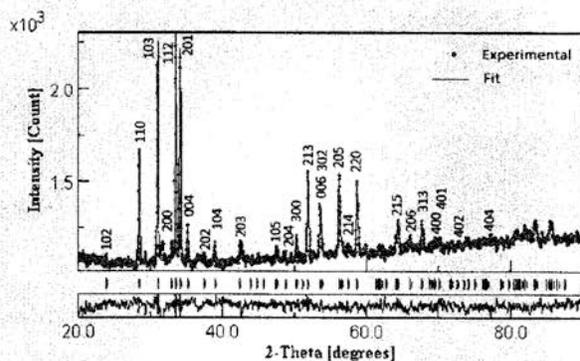


Figura 1.1 (a) Apilamiento *hcp* del anticubootaedro conteniendo el ion de Ba. (b) Octaedro conteniendo el ion de Y situado en el espacio tetraedral entre cuatro polihedros de Ba. (c) Cuatro tetraedros de Co llenando el espacio octaedral en medio de seis iones de Ba [1].

La estructura cristalina del compuesto  $YBaCo_4O_{7.6}$  fue estudiada por medio de difracción de rayos X convencional. Los difractogramas obtenidos fueron refinados mediante el procedimiento Rietveld, utilizando el software Maud a través de la carta cristalográfica original ICSD # 95745 [1] para el compuesto  $YBaCo_4O_7$  (figura 2). Los resultados de este procedimiento indican que las muestras cerámicas  $YBaCo_4O_{7.6}$  sinterizadas usando el proceso descrito previamente, poseen estructura cristalina hexagonal (grupo espacial  $P6_3mc$ ) con parámetros de red  $a=6.3065\text{ \AA}$ ,  $c=10.2558\text{ \AA}$ , muy cercanos a los reportados en la literatura para el compuesto R-114 con simetría hexagonal [3].



**Figura 2.** Patrón de refinamiento Rietveld de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.5}$ . La diferencia entre el patrón calculado y el experimental se muestra en el fondo de la figura por medio de la línea sólida. La serie de marcadores indica la posición de las reflexiones permitidas para el grupo espacial  $P6_3mc$ .

#### 4. CONCLUSIÓN

Muestras policristalinas de la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+d}$  fueron preparadas por reacción en estado sólido y sus propiedades estructurales fueron estudiadas cuidadosamente. Los espectros de difracción de rayos X mostraron reflexiones correspondientes a una estructura cristalina hexagonal pura con parámetros de red  $a=6.3065 \text{ \AA}$ ,  $c=10.2558 \text{ \AA}$  (grupo espacial  $P6_3mc$ ) sin indicios evidentes de la presencia de una fase secundaria.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sci.* **4** (2002) 923.
- [2] D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, N.I. Leonyuk, *PSI Sci. Rep.* **3** (2001) 64
- [3] Hk. Mueller-Buschbaum, C. Rabbow, *Z. Naturforsch. B* **51** (1996) 343
- [4] F. Fauth, E. Saurd, V. Caignaert, I. Merebeau, and I. Keller, *Eur. Phys. J. B* **21** (2001) 163