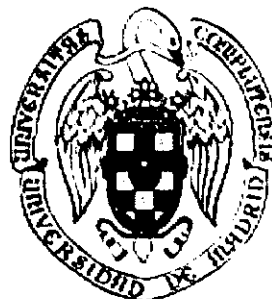




Dpto. de Sólidos Iónicos.  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.



Dpto. de Química Inorgánica.  
Facultad de Ciencias Químicas.  
Universidad Complutense de Madrid.

# SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE CROMATOS LAMINARES DE METALES TRIVALENTES Y ALCALINOS.

M<sup>a</sup> Jesús Saavedra Meléndez  
Madrid 2.000

M<sup>a</sup> Jesús Saavedra Meléndez

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y  
PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS  
DE CROMATOS LAMINARES DE METALES  
TRIVALENTES Y ALCALINOS.

Memoria para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314054797

Directores:

61226315x

125040522

**Carmen Parada Cortina**

Profesora Titular de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid

**José M<sup>a</sup> Rojo Martín**

Científico Titular del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Consejo superior de Investigaciones Científicas

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica  
Madrid 2.000

## **AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR PARA SU PRESENTACIÓN**

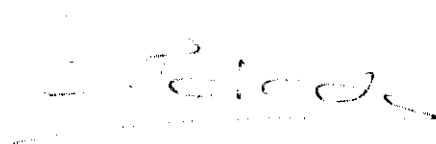
Dra. Carmen Parada Cortina, Profesora Titular de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

**CERTIFICO:**

Que la presente Tesis Doctoral: “SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE CROMATOS LAMINARES DE METALES TRIVALENTES Y ALCALINOS”, constituye la Tesis Doctoral de Dña. M<sup>a</sup> Jesús Saavedra Meléndez y ha sido realizada bajo mi dirección en el Dpto. de Química Inorgánica de la U.C.M.

En Madrid, a 8 de Mayo de 2.000

LA DIRECTORA DE LA TESIS



Fdo.: Carmen Parada

## AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR PARA SU PRESENTACIÓN

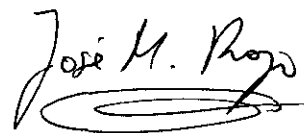
Dr. José M<sup>a</sup> Rojo Martín, Científico Titular del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

### CERTIFICO:

Que la presente Tesis Doctoral: "SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE CROMATOS LAMINARES DE METALES TRIVALENTES Y ALCALINOS", constituye la Tesis Doctoral de Dña. M<sup>a</sup> Jesús Saavedra Meléndez y ha sido realizada bajo mi dirección en el Dpto. de Sólidos Iónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C.).

En Madrid, a 8 de Mayo de 2.000

EL DIRECTOR DE LA TESIS

A handwritten signature in black ink, reading "José M. Rojo". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping flourish at the end.

Fdo.: José M<sup>a</sup> Rojo

*A César y a mis padres.*

*Son muchas las personas a las que deseo expresar mi gratitud, porque sin ellas no hubiese sido posible la presentación de este trabajo.*

*En primer lugar a los directores del mismo, Dra. Carmen Parada por sus orientaciones y apoyo y al Dr. José M<sup>a</sup> Rojo por sus consejos y su disponibilidad. A los dos gracias por confiar en mí.*

*Este trabajo se ha realizado en el Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de CC. Químicas de la U.C.M y en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C), a cuyos directores quiero agradecer las facilidades prestadas para la realización del mismo.*

*Al Dr. Regino Sáez Puche, por sus orientaciones sobre magnetismo. Al Dr. Julio Romero y a D. Fernando Rojas, por la realización de las numerosas medidas magnéticas.*

*Al Dr. Julián Velázquez del servicio de D.R.X, por las facilidades prestadas en todo momento.*

*A la Dra. Rosa M<sup>a</sup> Rojas del I.C.M.M, por su ayuda en los análisis térmicos y a la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Martínez del I.C.M.M, por permitirme hacer uso de su laboratorio.*

*Al Dr. Ulises Amador, por su desinteresada ayuda a lo largo de estos años y por su buen humor. A la Dra. Carmen Blesa, por su compañerismo y simpatía. Me gustaría agradecer también al Dr. Emilio Morán su interés en este trabajo y su amabilidad.*

*Al Dr. Enrique Baran de la universidad de la Plata, Argentina, por la realización de los espectros IR y Raman.*

*A los Dres. M<sup>a</sup> Ángeles Monge, Caridad Ruiz y Enrique Gutiérrez del I.C.M.M y a la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Fernández del Instituto Paul Langevin-Max von Laue (I.L.L), por la realización de las medidas de difracción de neutrones.*

*A la Dra. M<sup>a</sup> Luisa San Juan de la Universidad de Zaragoza-C.S.I.C, por la realización de los espectros E.P.R. y por sus orientaciones, aunque finalmente por diferentes motivos estos espectros no han sido incluidos en este trabajo.*

*Expreso mi agradecimiento a los miembros del Tribunal, por haber aceptado juzgar este trabajo.*

*A todos los compañeros que han pasado por el departamento a lo largo de estos años, con los que he compartido además de trabajo momentos agradables, sobre todo a Isabel Bueno por sus consejos y su compañía en tantos momentos.*

*Además, he tenido la suerte de contar durante todo este tiempo con el apoyo, confianza y amistad: de M<sup>a</sup> José, con quien he compartido muy buenos momentos y "no tan buenos", quiero agradecerle estar siempre dispuesta a ayudarme en todo momento, en especial en los "TAFM"; de Paqui, porque siempre tiene una palabra de humor y por su apoyo; de Elena, por todos los ratos que hemos compartido y porque sin ella no se hubiesen realizado las medidas electroquímicas; de Maxi, el chico de la reunión, por todas las "charlas" que hemos tenido y porque sabe hacer reír; de Inma por su ayuda y optimismo. Gracias a todos por no haberme fallado nunca.*

*Por último, me gustaría agradecer a mi familia (mis padres, Pili, Valentín, "Abu" ....) todo el apoyo y comprensión que he recibido de ellos durante todos estos años, en especial a César, por su cariño y su paciencia. Todos ellos han hecho más fácil los "duros" momentos por los que he pasado para poder terminar este trabajo.*

# ÍNDICE

I.-INTRODUCCIÓN .....	3
I.1. Bibliografía .....	11
II.- PARTE EXPERIMENTAL.....	17
II.1.- Difracción de rayos-X .....	17
II.1.- Difracción de neutrones.....	17
II.3.- Espectroscopia IR y Raman .....	20
II.4.- Análisis térmico.....	21
II.5.-Propiedades magnéticas.....	22
II.6.- Propiedades eléctricas.....	24
II.7.- Intercalación electroquímica de litio .....	26
II.8.- Bibliografía .....	30
III.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN .....	33
III.1.- Síntesis .....	33
III.2.- Caracterización .....	37
III.2.1.- Difracción de rayos-X.....	37
III.2.1.1.-Compuestos de las series $M^I M^{III}(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $M^{III}$ : Cr, Ga, Fe).....	37
III.2.1.2.-Disoluciones sólidas $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).....	51
III.2.2.- Difracción de neutrones.....	57
III.2.3.- Estudio espectroscopico .....	64
III.2.4.- Análisis térmico .....	70
III.2.4.1.-Serie $M^I Cr(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb).....	70



III.2.4.2.-Serie $M^I Ga(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) .....	72
III.2.4.3.-Serie $M^I Fe(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K) .....	74
III.3.-Bibliografía.....	77
IV.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	81
IV.1.- Sistema $M^I Cr(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) .....	82
IV.2.- Sistema $M^I Fe(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K).....	94
IV.3.- Disoluciones sólidas $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) .....	104
IV.3.1.- Sistema $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) .....	104
IV.3.2.- Sistema $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) .....	110
IV.4.-Estructura magnética de los compuestos $M^I Cr(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) y $KFe(CrO_4)_2$ .....	116
IV.4.1.- $M^I Cr(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) .....	116
IV.4.2.- $KFe(CrO_4)_2$ .....	119
IV.5.- Bibliografía .....	127
V.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS .....	131
V.1.- Sistema $M^I Ga(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb).....	131
V.2.- Sistema $M^I Cr(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) .....	139
V.3.- Intercalación electroquímica de litio .....	144
V.3.1.-Estudio potencioestático de $M^I M^{III}(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $M^{III}$ : Cr, Ga) .....	144
V.3.2.- Difracción de rayos-X de las muestras litiadas .....	155
V.3.3.- Caracterización magnética de las muestras litiadas.....	162
V.4.- Bibliografía .....	167
VI. - CONCLUSIONES.....	171

## **I.- INTRODUCCIÓN**



## I.- INTRODUCCIÓN

Los compuestos laminares han adquirido una gran importancia en los últimos años debido a la gran versatilidad de las propiedades que presentan, como intercaladores químicos (1-5), cambiadores iónicos (6-8), catalizadores (9-11) etc. Dentro de los compuestos laminares, podemos destacar los que poseen grupos tetraédricos ( $XO_4$ ) en sus estructuras y fórmula general  $AM(XO_4)_2$ . Entre ellos podemos considerar:

- \* **Sulfatos**  $AM^{III}(SO_4)_2$  (12-19) (A:  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ , alcalino)  
( $M^{III}$ : Sc, V, Cr, Fe, Al, Ga, In, Tl)
- \* **Seleniatos**  $AM^{III}(SeO_4)_2$  (20) (A:  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ , alcalino)  
( $M^{III}$ : Al, Ga, Fe)
- \* **Cromatos**  $AM^{III}(CrO_4)_2$  (21-25) (A:  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ , alcalino)  
( $M^{III}$ : Cr, Fe, Al)
- \* **Molibdatos**  $AM^{III}(MoO_4)_2$  (26-29) (A: alcalino)  
( $M^{III}$ : Sc, Sb, Cr, Fe, Al, Ga, In, V, Ln)
- \* **Wolframatos**  $AM^{III}(WO_4)_2$  (26) (A: alcalino)  
( $M^{III}$ : Sc, Cr, Fe, Al, Ga, In, Ln)
- \* **Fosfatos**  $AM^{IV}(PO_4)_2$  (30-32) (A: alcalino) ( $M^{IV}$ : As, Sb, Ta) y  
 $AM^{III}(PO_4)_2$  (32, 33) (A: Cs, Ba) ( $M^{III}$ : Mo, Nb)

Todos los compuestos  $AM(XO_4)_2$ , están formados por octaedros  $MO_6$  y tetraedros  $XO_4$  unidos mediante vértices de manera que cada octaedro se une a seis tetraedros y cada tetraedro a tres octaedros. El cuarto vértice sin compartir de los tetraedros se encuentra apuntando hacia el espaciado interlaminar, que está dirigido en la dirección del eje  $c$  de la estructura.

Desde el punto de vista estructural, Oyetola et al. en 1988 (32) propusieron una clasificación en seis grupos distintos dependiendo de la simetría de las láminas y/o de como se apilan dichas láminas, como se recoge en la tabla I.1.

**Tabla I.1.-** Clasificación de Oyetola para los compuestos  $AM(XO_4)_2$  (A:  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ , alcalino) (M: metal de transición, Ln) (X: P, S, Se, Cr, Mo, W).

Tipo	Grupo espacial	Simetría	Z	Compuesto tipo
I	$P \bar{3}m1$	Trigonal	1	$KAl(MoO_4)_2$ (16)
II	$C 2/m$	Monoclínica	2	$KFe(SO_4)_2$ (1)
III	$P 321$	Trigonal	1	$KAl(SO_4)_2$ (8)
IV	$R 32$	Trigonal	3	$RbTl(SO_4)_2$ (8)
V	$R \bar{3}$	Trigonal	3	$KSb(PO_4)_2$ (20)
VI	$P \bar{3}$	Trigonal	1	$CsSb(PO_4)_2$ (21)

Los compuestos pertenecientes al tipo estructural denominado I, están formados por láminas planas paralelas y el catión A ocupa la misma posición con respecto a dos láminas contiguas. El entorno del catión A es un octaedro regular de oxígenos. En los demás tipos estructurales (II al VI), las láminas se encuentran desplazadas entre sí y el catión A está en entornos octaédricos alargados o achatados en la dirección perpendicular a las láminas. En el tipo II, cuatro átomos de oxígeno se sitúan más cerca del catión A dando lugar a un número de coordinación mayor 4+6.

Dentro del tipo II también se han incluido otros compuestos con una simetría de las láminas menor que 2/m. Estos compuestos poseen un centro de inversión y/o un plano de simetría pero no un eje binario. Tal es el caso de los compuestos  $CsCr(CrO_4)_2$  (24) y  $\beta$ - $TlFe(CrO_4)_2$  (22) que presentan un centro de inversión y un plano de reflexión y de  $NaFe(MoO_4)_2$  (26) que sólo posee un centro de inversión.

En las figuras I.1, I.2, I.3 y I.4, se representan las láminas de los diferentes tipos estructurales a lo largo de la dirección  $[0 0 1]$ . Las láminas de los tipos estructurales III y IV son muy similares entre sí y las hemos representado en una misma figura, (figura I.3). De forma análoga, las láminas de los tipos V y VI son muy semejantes, y las hemos representados también en la misma figura (figura I.4).

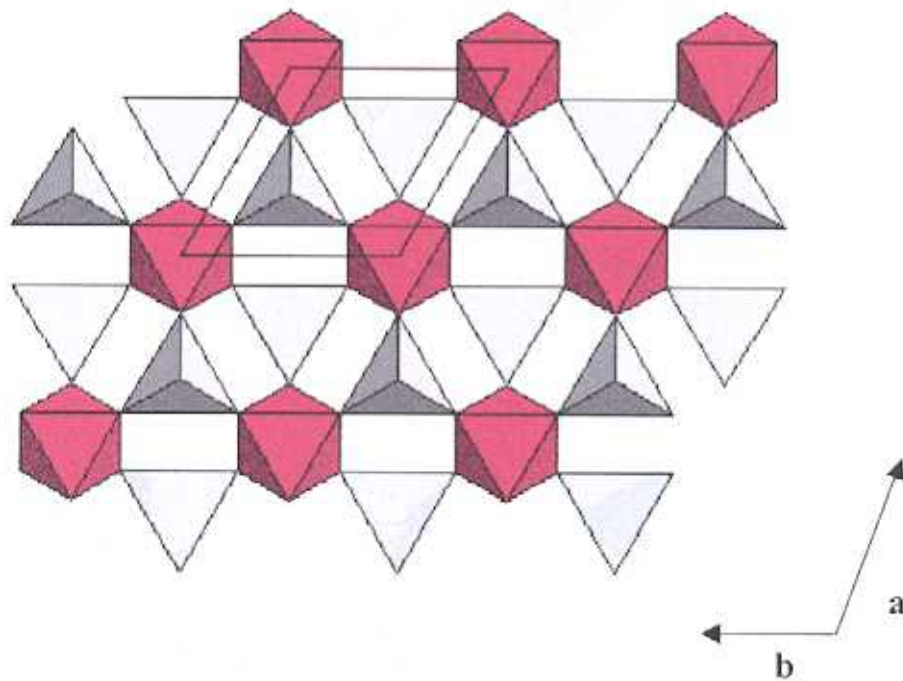


Figura I.1.- Representación del tipo estructural I, en el plano  $ab$ .

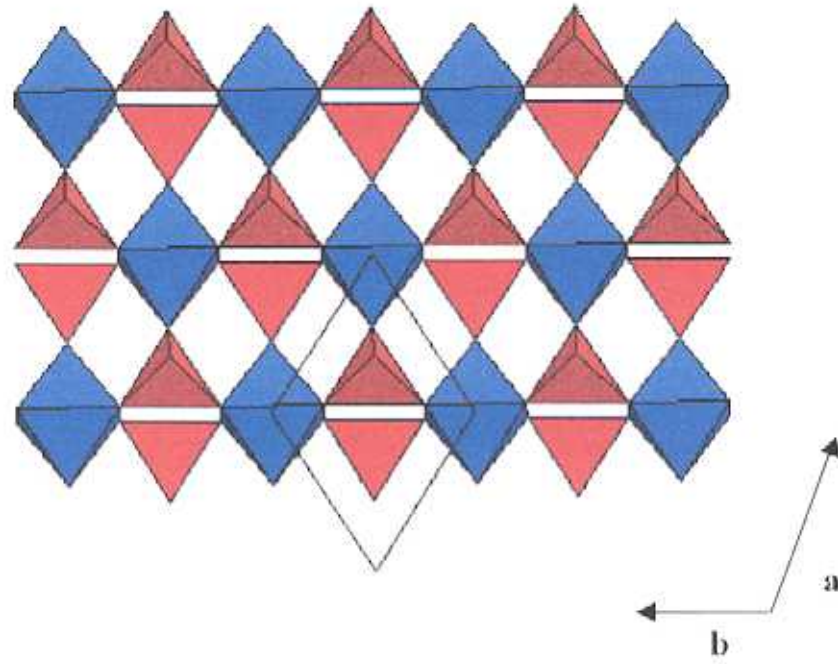


Figura I.2.- Representación del tipo estructural II, en el plano  $ab$ .

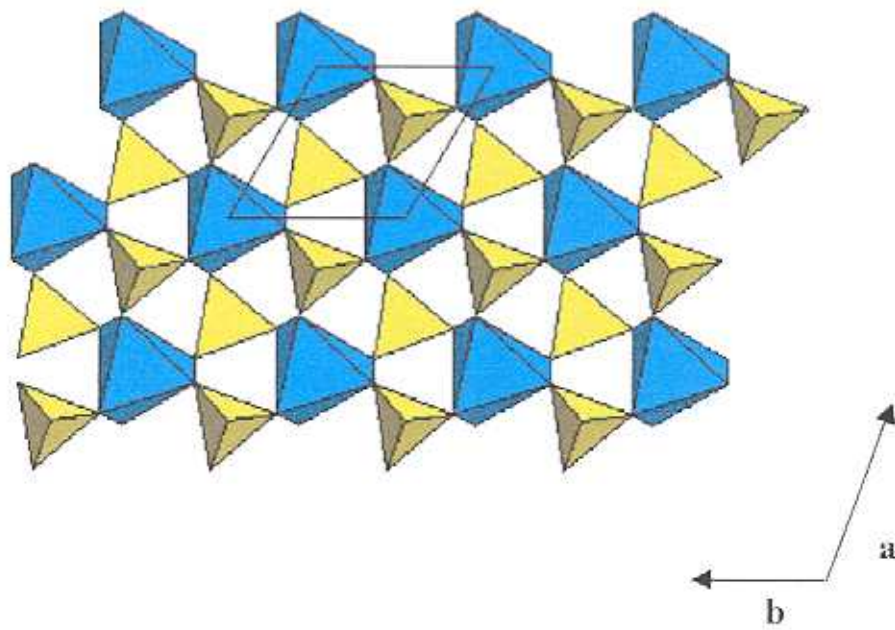


Figura I.3.- Representación de los tipos estructurales III y IV, en el plano  $ab$ .

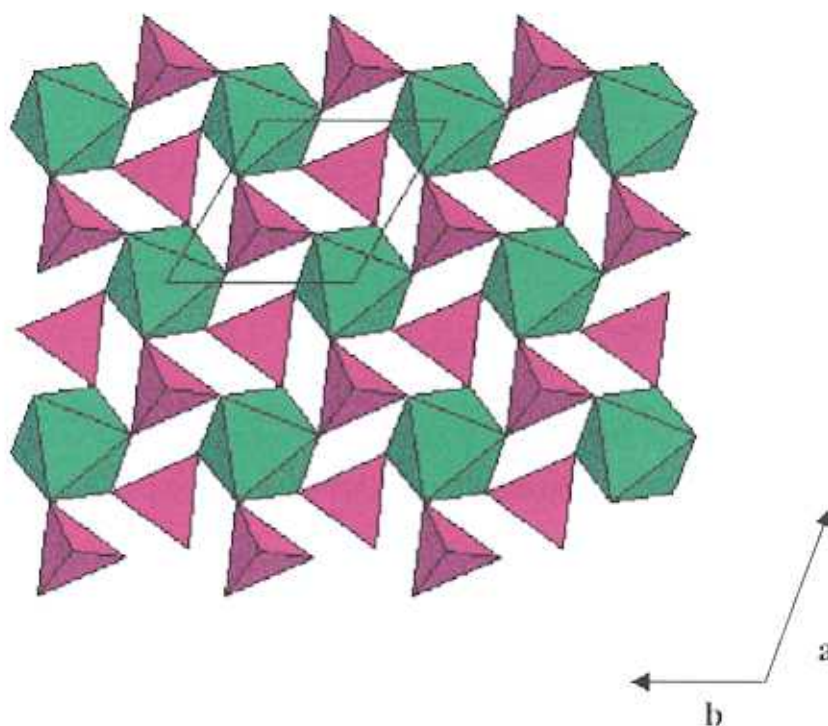


Figura I.4.- Representación de los tipos estructurales V y VI, en el plano ab.

En lo que se refiere a las propiedades, los compuestos  $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2$  ( $M^I$ : K, Rb, Cs) ( $M^{III}$ : Fe, Ti, V, Cr) han suscitado gran interés desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, ya que los átomos magnéticos,  $M^{III}$ , se disponen en las láminas formando redes triangulares antiferromagnéticas y la estructura laminar parece favorecer interacciones bidimensionales (34-36). Las redes triangulares antiferromagnéticas son el prototipo de los sistemas geoméricamente *frustrados* más simples y aún no se comprenden del todo, a pesar de los exhaustivos estudios que se han realizado. Sus interesantes propiedades magnéticas, son una consecuencia de la combinación de la frustración con la baja dimensionalidad.



Por otra parte, los compuestos de cromo también han despertado interés por su posible aplicación como cátodo en baterías de litio (37-42) ya que el Cr(VI) se reduce fácilmente. En este sentido, es bien conocido que el compuesto  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  se utiliza como material catódico en células primarias de litio y se aplica como marcapasos (43, 44). Los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Li, Ag, Na, K) (25, 45,46), también parecen interesantes debido a que presentan cromo en dos estados de oxidación diferentes, Cr(III) y Cr(VI) y una estructura laminar que permite la inserción /desinserción de  $\text{Li}^+$ .

De entre todos los compuestos laminares  $\text{AM}(\text{XO}_4)_2$ , hemos estudiado los cromatos dobles de estequiometría  $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{CrO}_4)_2$  y dentro de estos, aquellos que corresponden al tipo estructural II.

**OBJETIVOS:**

En esta Memoria nos hemos propuesto investigar los siguientes aspectos:

**I.-** Sintetizar nuevos compuestos de fórmula general  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) así como las disoluciones sólidas  $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). También hemos preparado los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K), por una vía de síntesis diferente a la publicada en la bibliografía.

**II.-** Resolver la estructura cristalina de los nuevos compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y compararla con la de los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K). Así mismo hemos analizado como afecta el catión alcalino (Na, K, Rb) y el catión octaédrico (Ga, Cr, Fe) a los parámetros estructurales. Además hemos estudiado la estabilidad térmica de todos los compuestos.

**III.-** Estudiar las propiedades magnéticas de los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) y comparar estas propiedades para las dos familias. Estudiar las propiedades magnéticas de la disolución sólida  $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) para ver el efecto de la introducción de una impureza diamagnética ( $Ga^{3+}$ ) en el compuesto  $KCr(CrO_4)_2$  y de la disolución sólida  $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) para examinar la posible competencia entre las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr y Cr-Fe en estos compuestos. También hemos intentado determinar la estructura magnética de los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $KFe(CrO_4)_2$ .

IV.- Conocer las propiedades eléctricas de los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), más concretamente hemos estudiado la influencia del ion alcalino en la conductividad iónica dentro de una misma familia de compuestos.

V.- Estudiar la intercalación electroquímica de litio en los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), ya que de una parte, los iones  $\text{Li}^+$  se pueden alojar en el espacio interlaminar y de otra el Cr (VI) del grupo cromato se puede reducir fácilmente. También hemos caracterizado los materiales litiados.

---

## I.1.- Bibliografía

- 1.- S. L. Wang, H. Y. Kang, C. Y. Cheng y K. H. Lii, *Inorg. Chem.*, **30**, 3496 (1991).
- 2.- H. Y. Kang, W. C. Lee, S. L. Wang y K. H. Lii, *Inorg. Chem.*, **31**, 4743 (1992).
- 3.- K. H. Lii, L. S. Wu y H. M. Gau, *Inorg. Chem.*, **32**, 4153 (1993).
- 4.- Y. Zhang, A. Clearfield y R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, **177**, 157 (1995).
- 5.- D. Papoutsakis, J. E. Jackson y D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **35**, 800 (1996).
- 6.- G. Alberti, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Boca Raton, Fl., (1982).
- 7.- G. Alberti, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Boca Raton, Fl., (1982).
- 8.- G. Alberti, *Recent Developments in Ion Exchange*. Elsevier Applied Science, London, (1987).
- 9.- J. Ziolkowski, E. Bordes y P. Courtine, *J. Catal.*, **122**, 126 (1990).
- 10.- Y. Zhang-Lin, J. C. Vedrine y J. C. Volta, *J. Catal.*, **145**, 256 (1994).
- 11.- G. Centi, F. Trifiro, J. Ebner y V. M. Franchetti, *Chem. Rev.*, **88**, 55 (1988).
- 12.- E.J. Graeber y A. Rosenzweig, *Amer. Mineral.*, **56**, 1917 (1971).
- 13.- R. Perret, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **94**, 84 (1971).
- 14.- R. Perret, A. Thierr-Sorel y P. Couchot, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **95**, 521 (1972).
- 15.- R. Perret y P. Couchot, *C. R. Acad. Chem. Scand. Sci.*, **C2745**, 55 (1972).
- 16.- G. Pannetier, J. M. Manoli y P. Herpin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 485 (1972).
- 17.- R. Perret, *J. Appl. Crystallogr.*, **7**, 336 (1974).
- 18.- R. Fehrmann, B. Krebs, G. N. Papatheodorus, R. W. Berg y N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, **25**, 1571 (1986).
- 19.- J. M. Manoli, Tesis Doctoral, Paris, Francia, 1972.
- 20.- W. Franke, *Acta Cryst.*, **20**, 920 (1966).
- 21.- K.A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1965 (1958).
- 22.- A. Bonnin, Tesis Doctoral, Rennes, 1970.
- 23.- Y. Cudennec, Tesis Doctoral, Rennes, 1970.

- 
- 24.- K.A. Wilhelmi, *Arkiv. Kemi*, **26**, 141 (1966).
- 25.- P. Norby y R. Koksang, *Electrochim. Acta*, **38**, 1211 (1993).
- 26.- P. V. Klevtson y R. F. Klevtsova, *Zh. Strukturnoi Khim.*, **18**, 419 (1977).
- 27.- R. F. Klevtsova y P. V. Klevtson, *Kristallografiya*, **15**, 953 (1970).
- 28.- S. V. Borisov y R. F. Klevtsova, *Kristallografiya*, **13**, 517 (1968).
- 29.- K.H. Lii, C.C. Wang, R.K. Chang y J.L. Wang, *J. of Solid State Chem.*, **80**, 144 (1989).
- 30.- A. Winkler y E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **346**, 92 (1970).
- 31.- Y. Piffard, S. Oyetola, S. Courant y A. Lachgar, *J. Solid State Chem.*, **60**, 209 (1985).
- 32.- S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard y M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Chem.*, **8**, 259 (1988).
- 33.- A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon y B. Raveau, *J. of Solid State Chem.*, **116**, 364 (1995).
- 34.- S. T. Bramwell, S.G. Carling, C. J. Harding, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon e I. P. Parkin, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, L123, (1996).
- 35.- H. Serrano-González, S. T. Bramwell, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon, I. P. Parkin y C. Ritter, *J. of Appl. Phys.*, **83**, 6314, (1998).
- 36.- H. Serrano-González, S. T. Bramwell, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon, I. P. Parkin y C. Ritter, *Phys. Rev. B* **59**, 14451, (1999).
- 37.- R. Messina, A. Tranchant, J. Perichon, A. Lecerf y M. Brousseley, *J. Power Sources*, **8**, 277 (1982)
- 38.- R. Koksang y P. Norby, *Electrochim. Acta*, **36**, 127 (1991).
- 39.- J. O. Bessenhard y R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 968 (1977).
- 40.- O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, Y. Oyabe y Y. Shinya, *J. Pwr. Sources* **20**, 151 (1987).
- 41.- Y. Takeda, R. Kanno, Y. Tsuji, O. Yamamoto, y H. Taguchi, *J. Pwr. Sources* **9**, 325 (1983).
- 42.- Y. Takeda, R. Kanno, Y. Tsuji y O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2206 (1984).
- 43.- R. Messina, J. Perichon, M. Brousseley y G. Gerbier, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 87 (1978).
-

- 44.- A. Cisak e I. Werblan, "High energy non aqueous batteries", pág. 245, Poland, (1993).
- 45.- R. Koksang, S. Yde-Andersen, K. West, B. Zachau-Christiansen y S. Skaarup, *Solid State Ionics*, **28-30**, 868 (1988).
- 46.- R. Koksang, D. Fauteux, P. Norby y K. A. Nielsen, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 598 (1989).



## **II.- PARTE EXPERIMENTAL**





## II.- PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo, enumeramos las técnicas experimentales que se han utilizado en esta Memoria y hemos intentado hacer una breve descripción de los aspectos de estas técnicas que a nuestro juicio son más importantes.

### II.1.- Difracción de Rayos-X

La caracterización de los materiales obtenidos en forma de polvo policristalino, se ha llevado a cabo utilizando la técnica de Debye-Sherrer. Se utilizó un difractómetro Siemens K-810 provisto de un goniómetro D-501 con monocromador de grafito. La longitud de onda utilizada en todos los casos fue la  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda=1.540598\text{\AA}$ ). Los difractogramas se registraron con un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y un tiempo de contaje de 20s. El barrido efectuado fue  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

La caracterización de los materiales litiados, se realizó en un principio utilizando un portamuestras de vidrio al que estaba acoplado una ventana de berilio. El montaje de este dispositivo se realizó en el interior de una caja seca bajo atmósfera de argón, con el fin de evitar el contacto de la muestra con el exterior durante la realización del experimento de difracción. El barrido efectuado fue  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , utilizando un tamaño de paso  $0.04^\circ$  y un tiempo de contaje de 20s. Los parámetros de celda de las muestras litiadas se calculó mediante el programa AFFMA (1).

### II.2.- Difracción de neutrones

Las medidas de difracción de neutrones se realizaron en el difractómetro DB1 del Instituto Max von Laue-Paul Langevin (ILL) de Grenoble, Francia. El aparato consta de dos ejes y está provisto de un multidetector con 400 celdas con  $\text{He}^3/\text{Xe}$  que cubren un rango angular de  $2\theta = 80^\circ$ . La utilización de un

monocromador de grafito pirolítico proporciona un haz incidente de  $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ , siendo su flujo máximo de  $6,5 \cdot 10^6 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ . La obtención de datos se realizó entre 1.5K y 35K en el intervalo comprendido entre de  $5^\circ$  y  $85^\circ$ .

Para el análisis de los datos de difracción de Rayos-X y neutrones se utilizó el método de Rietveld (2,3), que consiste en un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades calculadas y las observadas a intervalos de ángulos iguales de un difractograma de polvo. Se trata por tanto de minimizar la función:

$$[1] M = \sum_i W_i (Y_i \langle \text{obs} \rangle - C Y_i \langle \text{cal} \rangle)^2$$

donde C es el factor de escala tal que  $Y_i \langle \text{cal} \rangle = C Y_i \langle \text{obs} \rangle$ .

Para aplicar el método de Rietveld se utilizó el programa Fullprof (4). La principal característica del programa es que compara el perfil completo del difractograma experimental con el calculado, obtenido a partir de la ecuación [1]. Esta función tiene en cuenta diferentes factores que se pueden agrupar en dos tipos:

- Factores estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación y de temperatura
- Factores que dependen de la propia muestra: parámetros de perfil, parámetros de celda, de escala, parámetros que definen la anchura de los picos, parámetros de fondo etc.

Los factores de acuerdo que proporciona el programa son:

$$[2] R_p = 100 \sum_i [Y_{i \text{ obs}} - Y_{i \text{ cal}}] / \sum_i [Y_{i \text{ obs}}]$$

$$[3] R_{wp} = 100 [\sum_i \omega_i (Y_{i \text{ obs}} - Y_{i \text{ cal}})^2 / \sum_i \omega_i Y_{i \text{ obs}}^2]^{1/2}$$

$$[4] R_E = 100 [(N-P+C) / \sum_i \omega_i Y_{i \text{ obs}}^2]^{1/2}$$

$$[5] R_B = 100 \sum_k [I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}] / \sum_k [I_{\text{obs}}]$$

$$[6] \chi^2 = (R_{wp} / R_E)^2$$

donde  $Y_{i \text{ obs}}$  e  $Y_{i \text{ cal}}$  corresponden al número de cuentas observadas y calculadas en cada punto del barrido;  $\omega_i$  representa el peso estadístico de cada reflexión,  $I_k$  es la intensidad integrada de la reflexión  $k$  y  $N-P+C$  es el número de grados de libertad ( $N$  el número de puntos en el diagrama de difracción,  $P$  el número de parámetros afinados y  $C$  el número de ligaduras).

Young y Wiles (5), proponen un intervalo permitido de cada uno de estos cuatro parámetros, basándose en los refinamientos llevados a cabo para distintas estructuras estándar

$$12 \leq R_p \leq 20, 13 \leq R_{wp} \leq 25, 3 \leq R_B \leq 1$$

$\chi^2$  debe ser lo más próximo a 1.

Este programa permite:

- Tratamiento simultáneo de varias fases.
- Elección de la función de perfil de las reflexiones para cada fase.
- Tratamientos de medidas de neutrones y rayos-X.
- Utilización de una o dos longitudes de onda ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ).
- Refinamiento de fondo.
- Orientaciones preferenciales.
- Corrección de absorción para un cilindro (neutrones).
- Dos posibles refinamientos: mínimos cuadrados y máxima verosimilitud .
- Determinación automática de los índices  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , a partir de las operaciones de simetría asignadas.
- Refinamiento de estructuras magnéticas.
- Tratamiento de la dependencia de la anchura de las reflexiones  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , debido a deformaciones u otros defectos.

### II.3.- Espectroscopia IR y Raman

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro Bruker FTIR modelo 113V. La zona de barrido estuvo comprendida entre 2000 y 400 $\text{cm}^{-1}$ . Para la obtención de los espectros se prepararon pastillas diluyendo la muestra en KBr. Las medidas realizadas a baja frecuencia, se llevaron a cabo dispersando las pastillas en una disolución de polietileno.

Los espectros Raman se realizaron en un espectrómetro Bruker FRA 106 Raman; con accesorio IFS 66 de transformadas de Fourier y un laser Nd/YAG para la excitación.

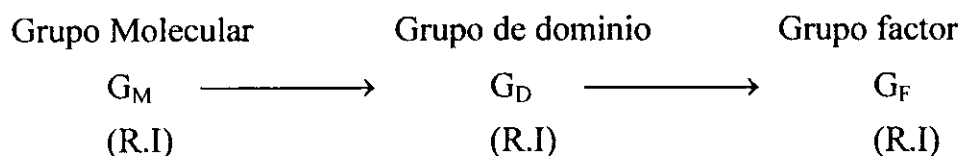
Los dos espectrómetros pertenecen al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata (Argentina).

El estudio de los datos se realizó empleando el análisis del grupo factorial (6,7), que se aplica cuando existen, dentro del cristal, unidades estructurales aislables (fundamentalmente grupos aniónicos). Con este método podemos definir unidades poliatómicas, cuyos enlaces internos son mucho más fuertes que los establecidos entre esas unidades. Las vibraciones de la celdilla unidad pueden clasificarse en tres tipos:

- a) Traslaciones de los componentes de la celda unidad incluyendo todo tipo de iones o moléculas.
- b) Rotaciones de los componentes poliatómicos alrededor de su centro de masas
- c) Vibraciones internas de los grupos poliatómicos.

Esta clasificación en movimientos internos y externos de los grupos poliatómicos constituyentes de la celda unidad, permite establecer una correlación entre las representaciones irreducibles del grupo de simetría iónico o molecular y las representaciones irreducibles del grupo puntual, isomorfo al grupo factor del sólido. El procedimiento se conoce como método de correlación y utiliza la simetría del

dominio *site* donde se encuentra el grupo poliatómico considerado. El procedimiento consiste en establecer la correlación entre las representaciones irreducibles del grupo de dominio y las de los grupos factor y molecular.



La correlación entre las representaciones irreducibles asociadas a los modos internos y externos de los grupos poliatómicos en la celdilla unidad y las representaciones irreducibles en estado libre se realiza mediante las tablas de correlación (8).

#### II.4.- Análisis Térmico

El comportamiento térmico de los compuestos obtenidos en esta Memoria, se estudió con la ayuda de dos equipos:

- \* Equipo Stanton STA 781, con crisoles de Platino-Rodio
- \* Equipo Seiko 320U .

En ambos casos se utilizó alúmina como referencia.

Los dos equipos pertenecen al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C.) y permiten obtener de manera simultánea las curvas de análisis termogravimétrico (T.G.) y análisis térmico diferencial (A.T.D.).

Todas las experiencias se realizaron en corriente de nitrógeno ( 50ml. min<sup>-1</sup>) y la velocidad de calentamiento fue 5°C.min<sup>-1</sup>.

Con esta técnica es posible estudiar el comportamiento térmico de la muestra. La temperatura de la muestra se mide con un termopar que se coloca en contacto con el crisol.

### II.5.- Propiedades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética, se realizaron en dos equipos diferentes:

\* Un magneto-susceptómetro DMS8, en el rango de temperaturas comprendido entre 4.2K y 300K. El campo magnético máximo empleado fue de 14 KG, con un valor de  $HdH/dz = 30\text{KG}^2.\text{cm}^{-1}$ . El calibrado se llevó a cabo utilizando  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  y  $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3.8\text{H}_2\text{O}$ , los valores de  $\chi$  son independientes del valor del campo en el rango de temperaturas utilizadas.

\* Un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS-XL, con una sensibilidad de  $10^{-10}$  emu, operativo entre 1.7K y 300K. En este caso se utilizaron para el calibrado  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ,  $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3.8\text{H}_2\text{O}$  y paladio metálico.

Ambos aparatos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de CC. Químicas de la U.C.M.

La obtención de la integral de intercambio se realizó mediante un ajuste del método ESAT (desarrollo por expansiones en serie a altas temperaturas), propuesto por Rushbrooke y Wood (9,10), que calcula hasta el sexto coeficiente para cualquier valor de S y cualquier tipo de estructura. Se utiliza un Hamiltoniano de tipo Heisemberg.

$$[7] H = -2J_e \sum \sum S_i S_j - g\mu_B H \sum S_z$$

El primer término considera la interacción entre los distintos momentos magnéticos y el segundo tiene en cuenta la interacción de estos con el campo magnético aplicado.

Para altas temperaturas es posible desarrollar la exponencial de la función de partición en términos  $1/K_B T$ , de manera que introduciendo este desarrollo en la  $\chi$  se obtiene:

$$[8] \chi\theta = S(S+1) / 3 \sum a_n / \theta^n$$

o bien:

$$[9] 1 / \bar{\chi}\theta = 3 / S(S+1) \sum b_n / \theta^n$$

donde:

$$[10] \bar{\chi} = J_c \chi / N g^2 \mu_B^2 \quad y \quad \theta = k_B T / J_B$$

Este desarrollo se caracteriza por su rápida convergencia, necesitándose pocos coeficientes para la determinación de la susceptibilidad magnética.

El valor del momento magnético efectivo a saturación se ha calculado en los casos que ha sido necesario aplicando la ecuación [11].

$$[11] n_B = (M / N_A \cdot \mu_B) \cdot \sigma = (M / 5585) \cdot \sigma$$

en la cual  $n_B$  representa el número de magnetones de Bohr por fórmula,  $M$  la masa molecular del compuesto,  $N_A$  el número de Avogadro,  $\sigma$  la magnetización a saturación en emu/gr y  $\mu_B$  el valor del magnetón de Bohr o momento magnético de un electrón, cuyo valor es de  $9.27 \cdot 10^{-21}$  erg/gauss.

Por último, la resolución de la estructura magnética de los compuestos estudiados, se ha llevado a cabo mediante el programa Fullprof (4).



## II.6.- Propiedades eléctricas

Las medidas de impedancia se realizaron en el Instituto de Ciencia de Materiales del C.S.I.C, con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), modelo Solartron 1174, conectado a una interfase Solartron 1286. El FRA posee un generador y un analizador de señal eléctrica con frecuencias comprendidas entre  $10^{-1}$ - $10^5$ Hz

Las medidas se realizan comparando la caída de tensión en una resistencia de referencia,  $V_r = V_o' \text{sen}(\omega t)$ , con la caída de tensión de la muestra  $V_m = V_o'' \text{sen}(\omega t + \theta)$ . Con estos valores el equipo de medida calcula la parte real de la impedancia ( $Z'$ ) y la parte imaginaria ( $Z''$ ) para cada valor de frecuencia. El rango de impedancias en el cual se puede medir es  $1-10^9$  ohm.

La célula de medida está formada por un cuerpo de alúmina y una cabeza de latón, donde se localizan las conexiones eléctricas. Para evitar que se caliente la cabeza de latón, ésta está refrigerada con un circuito de agua. La muestra se coloca entre dos electrodos de platino y el contacto se asegura mediante un muelle que empuja una barra de alúmina. El esquema de la célula se representa en la figura II.1.

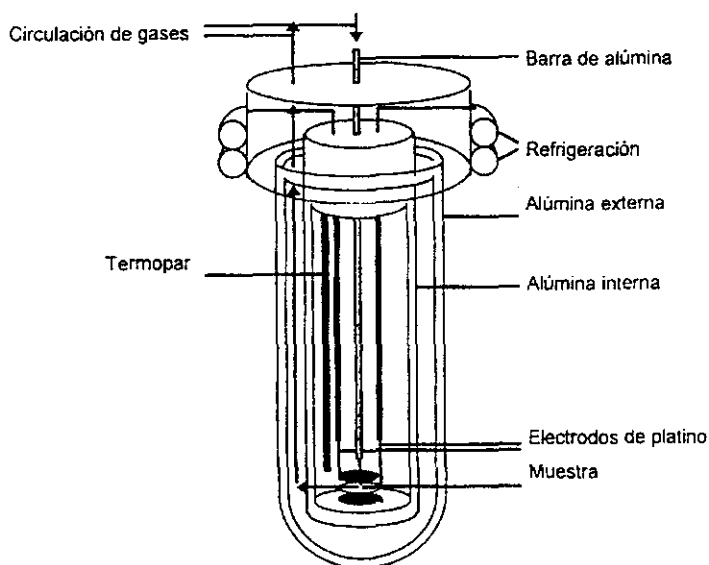


Figura II.1.- Representación esquemática de la célula de medida.

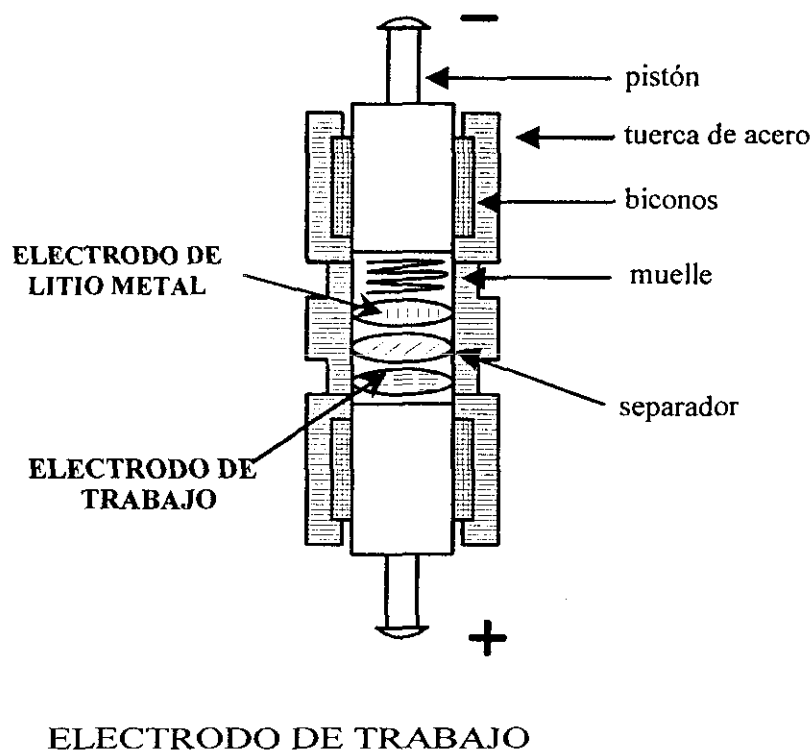
En un caso se prepararon pastillas en forma paralelepédica de dimensiones (10mmx2.5mmx2.5mm), con el fin de determinar la posible influencia de la orientación en la conductividad, como se verá en el apartado V.1. En otros casos se prepararon pastillas cilíndricas de 11mm de diámetro. Todas fueron preparadas por prensado del polvo microcristalino a una presión de 10 Ton/cm<sup>2</sup>, seguido de una sinterización a 300°C durante 24horas. No se pudieron utilizar temperaturas mayores de sinterización porque las muestras descomponían. La densidad de las pastillas se determinó por el método de Arquímedes, sumergiendo las pastillas en etanol.

Como electrodos se utilizó oro, que se depositó sobre las caras opuestas de las pastillas mediante un vaporizador Jeol Jee-4B bajo un vacío de  $2 \times 10^{-5}$  torr. Los electrodos preparados, se examinaron con una lupa para detectar posibles irregularidades. En todos los casos se comprobó que la resistencia de los electrodos era inferior a 0.5 ohm. Las medidas eléctricas se realizaron entre 100°C y 300°C. Las pastillas se mantuvieron en presencia de una corriente de nitrógeno seco.

La espectroscopia de impedancias es un buen método para el estudio de las propiedades eléctricas de diferentes tipos de materiales, pues se puede establecer una relación entre el comportamiento real y un modelo circuital idealizado, constituido por la unión de resistencias, condensadores y en algunos casos inductancias (11). En dichos circuitos, la resistencia representa caminos de conducción y las capacidades e inductancias generalmente están asociadas con regiones de polarización de carga espacial y procesos de adsorción específica en los electrodos.

## II.7.- Intercalación electroquímica de litio

El estudio del comportamiento electroquímico de los materiales frente a litio, se ha realizado utilizando células tipo Swagelok (12), como se esquematiza en la figura II.2. Como electrodo negativo, se utilizó en todos los casos litio metal (Aldrich 99.9%). Como electrodo positivo se emplearon pastillas de 8 mm de diámetro, de un material compuesto formado por el material a estudiar, carbón conductor amorfo y PVD (Kynar Flex) como compactante, en una proporción en peso 80:5:15. El electrolito utilizado fue una disolución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y dimetilcarbonato (DMC) al 50% en volumen, suministrado por Aldrich.



**Figura II.2.**-Esquema de una célula tipo Swagelok.

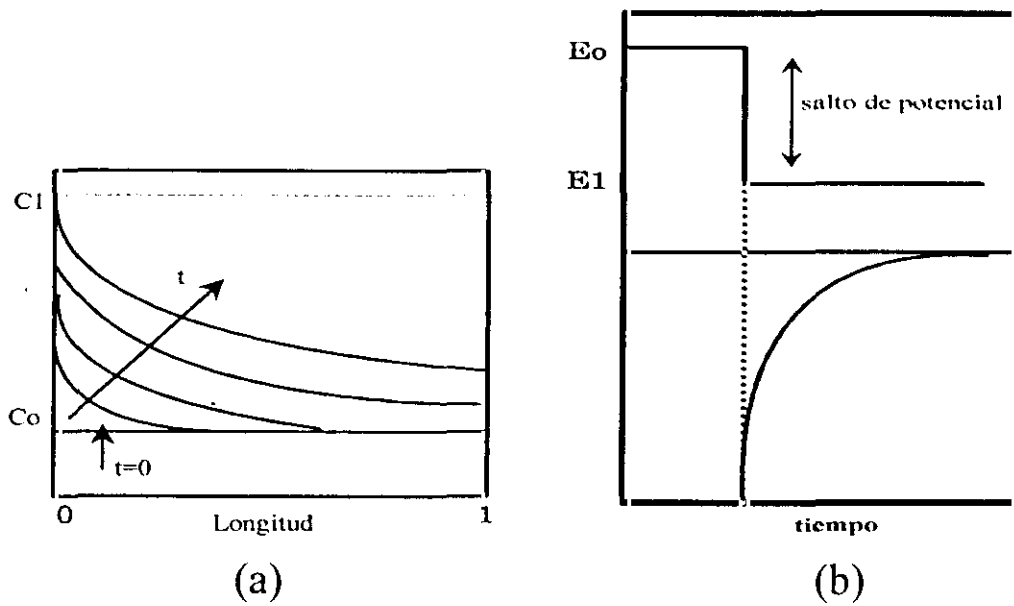
---

Las células tipo Swagelok, se prepararon en una caja seca cuyo contenido en agua era inferior a 1ppm. Una vez cerradas las células herméticamente, se conectaron a un sistema multicanal tipo MacPile, que dispone de 8 canales galvanostáticos y 8 potencioestáticos. En la presente Memoria todos los experimentos se realizaron en modo potencioestático, mediante la técnica potencioestática intermitente (Potenciostatic Intermittent Titration Technique), en la literatura inglesa (13). En un experimento PITT, se realiza un barrido de potencial manteniendo a la célula a potencial constante durante un tiempo, antes de aplicar el siguiente paso de potencial. Que alcance o no las condiciones de equilibrio depende del tiempo que se mantenga constante dicho potencial.

El comportamiento del electrodo positivo durante un paso de potencial puede observarse en la figura II.3a. Cuando comienza el experimento la concentración de la especie electroactiva,  $C_0$ , es uniforme en todo el electrodo positivo. ( $C_0$  corresponde al potencial del equilibrio  $E_0$ ). Cuando se aplica un paso de potencial,  $E_1-E_0$ , la concentración de la especie electroactiva en la interfase electrodo-electrolito,  $I=0$ , cambia bruscamente desde  $C_0$  hasta un nuevo valor  $C_1$ , correspondiente al potencial  $E_1$ . Así, en el electrodo se crea un gradiente de concentración hacia el interior del mismo, de forma que la concentración dentro del electrodo va variando según transcurre el tiempo, produciéndose la difusión de la especie electroactiva hasta que se alcance una composición homogénea en todo el electrodo. Es decir, si el sistema está el tiempo suficiente a potencial constante  $E_1$ , la concentración  $C_1$  se establecerá en todo el electrodo desde  $I=0$  hasta  $I=1$ . Puede pues entenderse que si la célula está sometida el tiempo suficiente a  $E_1$ , se alcanza el equilibrio y la intensidad de corriente es cero.

Como se observa en la figura II.3b, la difusión de la especie electroactiva está asociada con la intensidad de corriente que genera el material al avanzar el tiempo

La representación de la intensidad frente al tiempo, aporta una valiosa información sobre la cinética y mecanismos de la reacción de intercalación.



**Figura II.1.-** Representación del comportamiento del electrodo positivo de una célula sometida a un paso de potencial, a) perfil de la concentración de la especie electroactiva y b) variación de la intensidad de corriente con el tiempo.

A partir de la información que se obtiene mediante la descarga de una célula de litio, es posible estimar algunos parámetros característicos de una batería, tales como:

**Capacidad específica (Ah/Kg)** que da idea de la cantidad de electrones que circulan por el circuito externo durante la etapa de descarga y se calcula a partir de la expresión [12].

$$[12] \quad C_e = n z F / W_t$$

donde  $n$  es el número de moles de la especie activa que participa en la reacción,  $z$  el número de electrones transferido (uno por cada litio),  $F$  la constante de Faraday y  $W_t$  el peso del material activo.

**Energía específica (Wh/Kg)**, indica la cantidad de energía que puede ser almacenada por unidad de masa. Para el cálculo de la energía específica se multiplica la capacidad específica por un potencial medio, como se expresa en la ecuación [13]. Este potencial se extrapola generalmente de la curva de descarga, en aquellas zonas que presentan una meseta.

$$[13] E_e = C_e \cdot V_m$$

Según lo expuesto, una batería será óptima cuanto mayor es la capacidad y energía específica. Además debe poseer una larga vida media, es decir, debe ser capaz de realizar un elevado número de ciclos de carga-descarga antes de que la capacidad específica inicial disminuya significativamente.

---

## II.8.- Bibliografía

- 1.- J. Rodríguez Carvajal, "AFFMA: Calcul des distances reticulaires avec tri affinement des parameters de maille", (1995).
- 2.- H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).
- 3.- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 4.- Rodríguez-Carvajal J., in *Abst. of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XVth. Congress of the Int. Union of Crystallography, Toulouse.*, 127, (1990).
- 5.- R. A. Young y D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982).
- 6.- S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. McGraw-Hill, Londres (1972).
- 7.- A. Müller, E. J. Baran y R. O. Carter, *Struct. Bonding.*, **26**, 81 (1976).
- 8.- V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of minerals*. Mineralogical Society, London (1974)
- 9.- G. H. Rushbrooke y P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **1**, 257 (1958).
- 10.- G. H. Rushbrooke y P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **6**, 409 (1963).
- 11.- J. Ross Macdonald "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, (1987).
- 12.- J.M. Tarascón, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2089 (1985).
- 13.- C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins y W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979).

### **III.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**





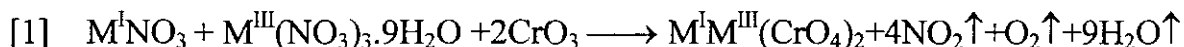
### III.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

#### III.1.- Síntesis

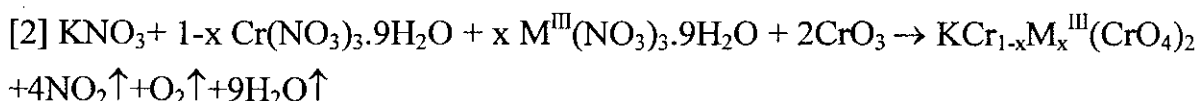
Cuando se inició este Trabajo, eran conocidos los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) (1-3) y  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) (4), que habían sido preparados por otros autores. Nosotros hemos sintetizado estas dos familias de compuestos, empleado un método síntesis que no había sido descrito anteriormente en la bibliografía. También hemos preparado las fases  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), así como las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Tanto los compuestos de galio como las disoluciones sólidas se han obtenido por primera vez en esta Memoria.

Todos los compuestos se sintetizaron mediante reacciones de estado sólido. Los reactivos de partida fueron los nitratos correspondientes de los iones alcalinos  $M^I\text{NO}_3$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) (Aldrich), el óxido  $\text{CrO}_3$  (Aldrich), y los nitratos nonahidratos de  $M^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{III}}$ : Ga, Cr, Fe) (Fluka), de 99.99% de pureza. Para llevar a cabo la síntesis, cantidades estequiométricas de estos reactivos, finamente molturados en mortero de ágata, se introdujeron en un crisol de porcelana y se calentaron al aire a temperaturas crecientes hasta 300°C.

La síntesis de los compuestos estequiométricos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb),  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) se llevó a cabo según la reacción [1]



Las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) se obtuvieron siguiendo la reacción [2].



Los tratamientos térmicos a los que se sometieron los reactivos para obtener los distintos compuestos estequiométricos se recogen en la tabla III.1 y los de las disoluciones sólidas en la tabla III.2. Entre dos tratamientos térmicos consecutivos, se procedió a la molienda del producto de reacción para conseguir una buena homogeneización en el siguiente tratamiento.

El proceso de síntesis, así como la pureza y cristalinidad de las muestras, se controló siempre mediante difracción de rayos-X. En los compuestos de la serie  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) se detectó una pequeña impureza de  $M_2^I Cr_2O_7$ , que se eliminó lavando las muestras con agua destilada. En todos los casos se obtuvieron materiales policristalinos y monofásicos de color negrozco. Merece la pena resaltar la baja temperatura ( $300^\circ C$ ) a la que se forman estas fases utilizando el método mencionado.

También se intentó obtener monocristales de todos los compuestos mediante síntesis hidrotermal pero esto no se consiguió en ningún caso.

Por otra parte, se obtuvieron las muestras litiadas  $Li_x NaCr(CrO_4)_2$ ,  $Li_x KCr(CrO_4)_2$ ,  $Li_x RbCr(CrO_4)_2$ ,  $Li_x NaGa(CrO_4)_2$ ,  $Li_x KGa(CrO_4)_2$  y  $Li_x RbGa(CrO_4)_2$  mediante inserción electroquímica de litio en los materiales de partida:  $M^I Cr(CrO_4)_2$  y  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb). Esta síntesis, mediante inserción electroquímica, se trata con más detalle en el apartado V.3 de esta Memoria.

**Tabla III.1.-** Temperaturas y tiempos utilizados en la síntesis de los compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb),  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K).

<b>Compuesto</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (horas)</b>
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	72*
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	72*
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	72*
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	192*
KGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	192*
RbGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	192*
NaFe(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	192*
KFe(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	24
	200	24
	300	192*

\*Los tratamientos a 300° se prolongaron con el fin de mejorar la cristalinidad de los compuestos.

**Tabla III.2.-** Temperaturas y tiempos utilizados en la síntesis de las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

Compuesto	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
$\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*
$\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$	100	24
	200	24
	300	72*

\*Los tratamientos a 300° se prolongaron con el fin de mejorar la cristalinidad de los compuestos.

## III.2.- Caracterización

### III.2.1.- Difracción de Rayos-X

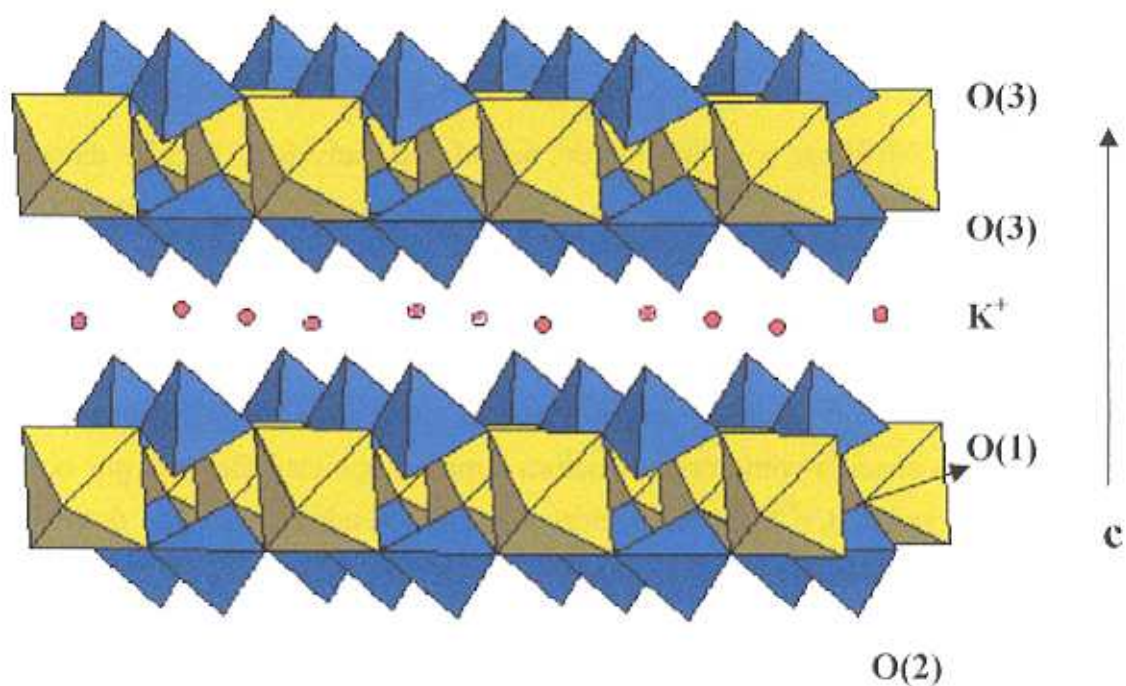
#### III.2.1.1.- Compuestos de las series $M^I M^{III}(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $M^{III}$ : Ga, Cr, Fe).

Mediante la aplicación del método de Rietveld (5,6) a los datos de difracción de rayos-X, se realizó la caracterización estructural de todas las fases estequiométricas estudiadas. Se utilizó como estructura de partida la propuesta por Wilhelmi para el compuesto  $KCr(CrO_4)_2$  (1). Se pone de manifiesto que todas ellas son isomorfas y poseen la misma estructura que el mineral yavapaíta (7,8), con simetría monoclinica y grupo espacial  $C2/m$ . La estructura puede describirse de forma sencilla como una estructura laminar, que está formada por octaedros  $M^{III}O_6$  y tetraedros  $Cr^{VI}O_4$ , unidos entre sí compartiendo vértices, es decir, cada octaedro está unido a 6 tetraedros y cada tetraedro a 3 octaedros. El cuarto vértice de cada tetraedro, que está sin compartir, se encuentra apuntando al espaciado interlaminar. La carga negativa de cada una de las láminas está compensada por los cationes alcalinos  $M^+$ , que se sitúan entre dichas láminas. Las láminas están empaquetadas a lo largo del eje  $c$  de la estructura (9).

Una forma alternativa de describir esta estructura, es considerar un empaquetamiento hexagonal compacto de  $CrO_4^{-2}$ , en los cuales todos los huecos octaédricos están ocupados por los cationes  $M^{III}$  y estos se alternan con planos de cationes  $M^I$  (10).

La estructura yavapaíta determinada a partir de los datos publicados por Wilhelmi para  $KCr(CrO_4)_2$  (1) se representa en la figura III.1. Se observa que todos los átomos  $Cr^{III}$  están localizados en planos  $[Cr^{III}(CrO_4)]_n^{-n}$ , en los cuales los octaedros  $Cr^{III}O_6$  comparten vértices con los tetraedros  $Cr^{VI}O_4$ . Cada  $Cr^{III}$  está coordinado a 4 O(3) y 2 O(1), mientras que el átomo de cromo  $Cr^{VI}$  se coordina a 2O(3) y 1O(1). El cuarto átomo de oxígeno de los tetraedros O(2), se encuentra apuntando al espaciado interlaminar. El ion  $K^+$ , situado entre las láminas se

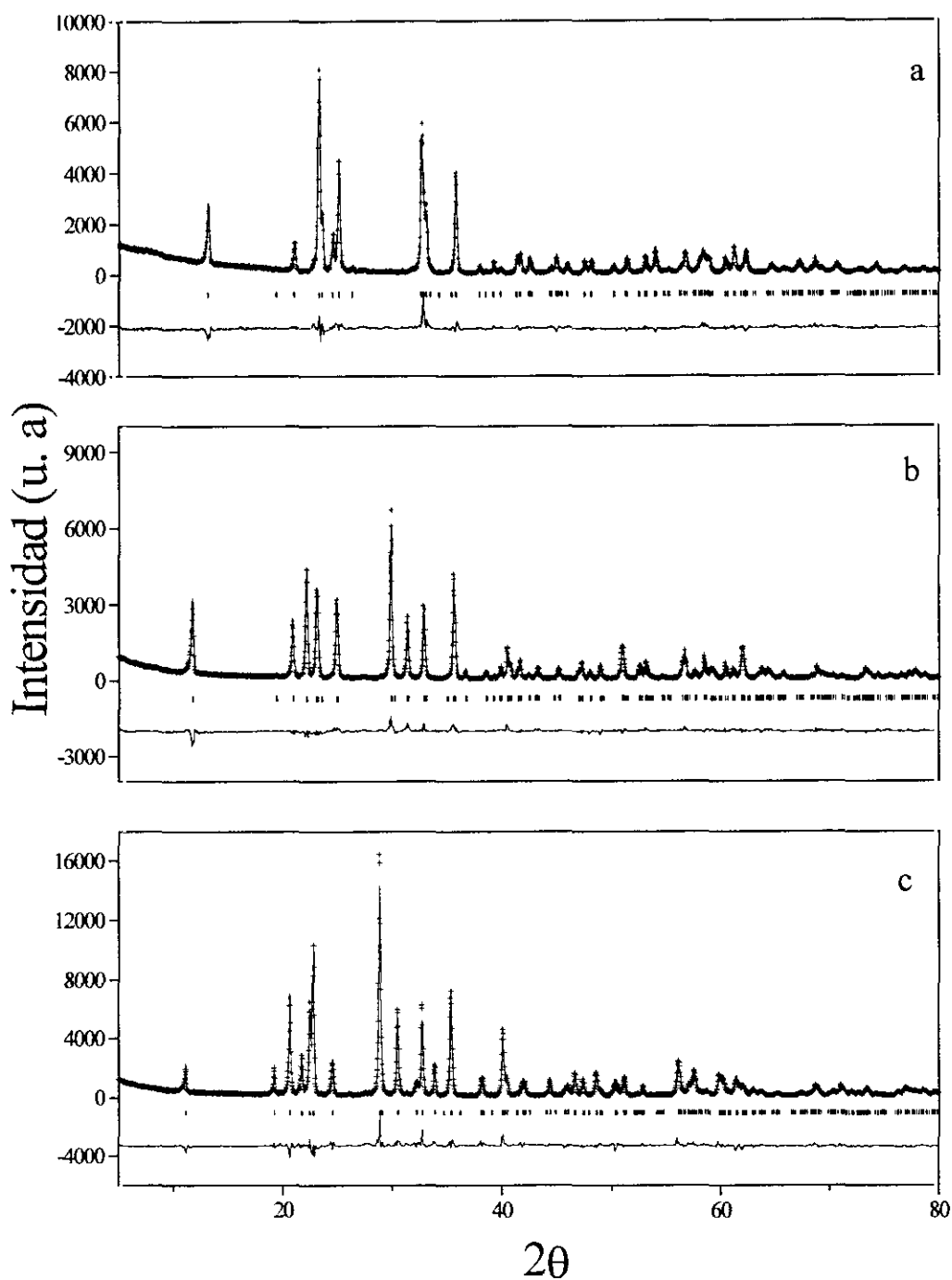
encuentra coordinado a 10 átomos de oxígeno: 4O(2), 4O(3) y otros dos O(2), estos últimos a una distancia más larga.



**Figura III.1.-** Estructura cristalina del mineral yavapaíta.

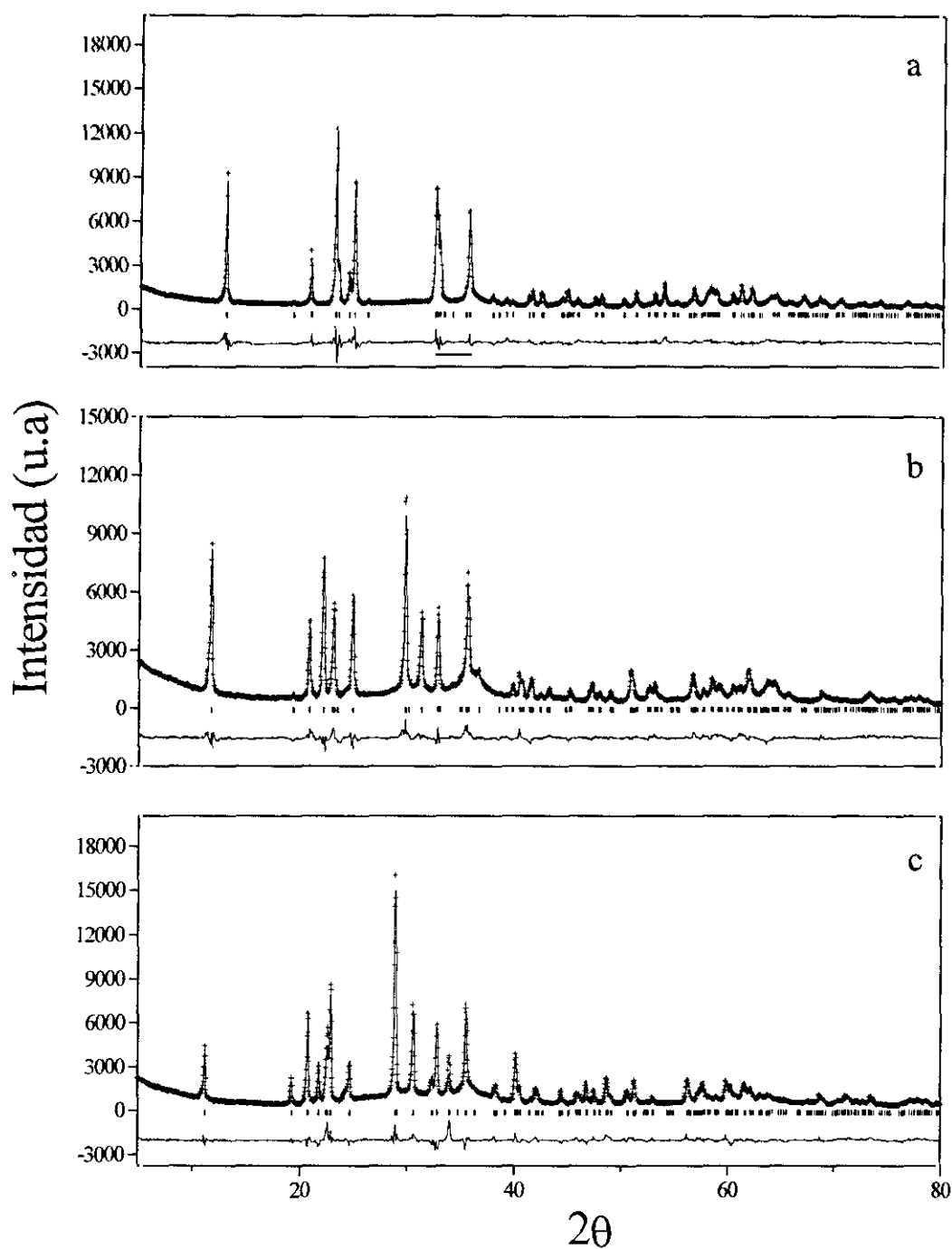
En las figuras III.2, III.3 y III.4, se presentan los perfiles de difracción observado y calculado así como la diferencia entre ellos, para las muestras  $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y ( $M^{III}$ : Ga, Cr, Fe).

En las tablas III.3, III.4 y III.5, se recogen los parámetros reticulares y factores de acuerdo obtenidos en cada refinamiento. En todos los casos existe un buen acuerdo entre los datos de difracción y el modelo estructural propuesto.

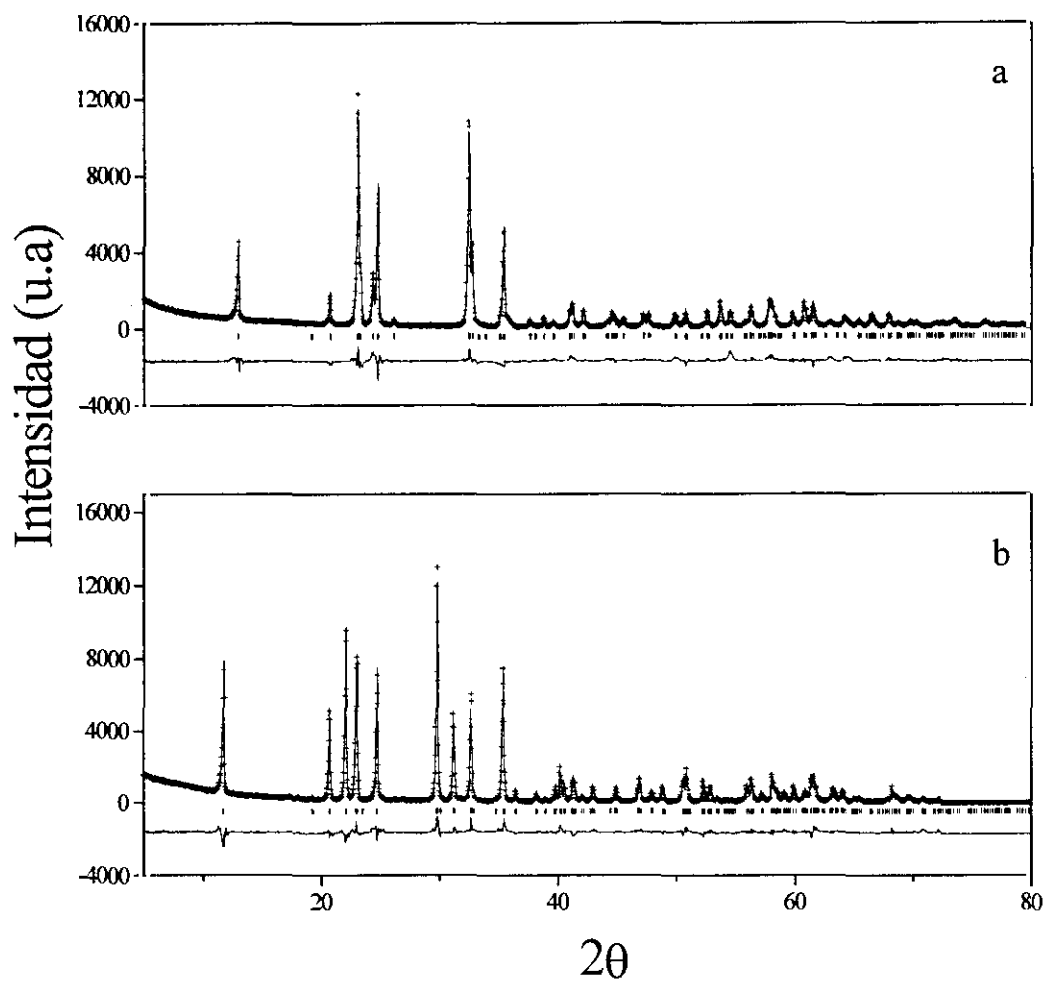


**Figura III.2.-** Diagramas de difracción de rayos-X experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para las muestras a) NaCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> b)KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y c)RbCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.





**Figura III.3.-** Diagramas de difracción de rayos-X experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para las muestras a)  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  b)  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y c)  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.



**Figura III.4.-** Diagramas de difracción de rayos-X experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para las muestras a) NaFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> b) KFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

**Tabla III.3.-** Parámetros reticulares, volumen de celda y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento Rietveld de los correspondientes diagramas de difracción de rayos-X para la familia de compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

	$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$
<b>Parámetros celda</b>			
a (Å)	8.4945(7)	8.5716(5)	8.6162(6)
b (Å)	5.4763(5)	5.4626(3)	5.4584(4)
c (Å)	6.7991(5)	7.6234(5)	7.9612(6)
$\beta$ (°)	91.412(5)	95.199(4)	95.813(4)
V (Å <sup>3</sup> )	316.187	355.477	372.495
<b>Factores de Acuerdo</b>			
$R_{\text{WP}}$	0.191	0.129	0.128
$R_{\text{P}}$	0.0997	0.0989	0.0951
$R_{\text{B}}$	0.0639	0.085	0.0659
$R_{\text{E}}$	0.0498	0.0523	0.0361
$\chi^2$	7.51	6.06	12.6

**Tabla III.4.-** Parámetros reticulares, volumen de celda y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento Rietveld de los correspondientes diagramas de difracción de rayos-X para la familia de compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

	$\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$
<b>Parámetros celda</b>			
a (Å)	8.4922(7)	8.5700(1)	8.5974(7)
b (Å)	5.4708(4)	5.4612(3)	5.4576(4)
c (Å)	6.8051(5)	7.6343(7)	7.9595(7)
$\beta$ (°)	91.334(4)	95.184(6)	95.927(6)
V (Å <sup>3</sup> )	316.07	355.84	371.47
<b>Factores de Acuerdo</b>			
$R_{\text{WP}}$	0.106	0.0924	0.0977
$R_{\text{P}}$	0.0822	0.0731	0.0754
$R_{\text{B}}$	0.113	0.127	0.151
$R_{\text{E}}$	0.0392	0.0309	0.0294
$\chi^2$	7.27	8.95	11.0

**Tabla III.5.-** Parámetros reticulares, volumen de celda y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento Rietveld de los correspondientes diagramas de difracción de rayos-X para la familia de compuestos  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K).

	<b>NaFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>KFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Parámetros celda</b>		
<b>a (Å)</b>	8.5582(8)	8.6435(6)
<b>b (Å)</b>	5.5129(5)	5.5001(4)
<b>c (Å)</b>	6.9195(7)	7.6364(5)
<b>β (°)</b>	91.032(5)	94.914(4)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	321.692	361.704
<b>Factores de Acuerdo</b>		
<b>R<sub>WP</sub></b>	0.162	0.135
<b>R<sub>P</sub></b>	0.112	0.102
<b>R<sub>B</sub></b>	0.108	0.0943
<b>R<sub>E</sub></b>	0.0440	0.0375
<b>χ<sup>2</sup></b>	13.5	13.0

Se puede observar que dentro de una misma familia de compuestos  $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$ , los parámetros **a** y **c** y el volumen de celda aumentan a medida que aumenta el tamaño del catión alcalino, situado en el espacio interlaminar. Sin embargo, el parámetro **b** disminuye ligeramente. El aumento de los valores de **a** y **c**, al pasar de un miembro de la familia al siguiente, es más acusado que la disminución del parámetro **b**.

El parámetro **c**, aumenta como consecuencia de la mayor separación entre las láminas, originada por el aumento de tamaño del alcalino situado entre dichas láminas. Las variaciones en **a** y **b**, pueden ser debidas a una deformación de las láminas, probablemente, para acomodar mejor al catión alcalino. Este aspecto se estudiará más detalladamente en el apartado III.2.2 de esta Memoria.

La variación de los parámetros reticulares que se ha encontrado en otros compuestos con el mismo tipo estructural, como por ejemplo  $M^I V(SO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) (11,12) y  $M^I Ta(PO_4)_2$  ( $M^I$ : K, Rb, Cs) (10), consiste en un aumento progresivo de los tres parámetros reticulares al aumentar el tamaño del ion alcalino.

Por otro lado, cuando comparamos compuestos de diferentes familias  $M^{III}(Cr, Ga, Fe)$  pero con el mismo catión alcalino, se produce un aumento de los tres parámetros reticulares, **a**, **b** y **c** y por tanto del volumen de celda, cuando el radio de  $M^{III}$  es mayor. Tal es el caso de los compuestos  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) comparados con  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y de  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb). Esto es debido a que el radio del  $Fe^{3+}$  en coordinación octaédrica es 0.65Å, mayor que los radios de  $Ga^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  que son 0.620Å y 0.615Å, respectivamente para la misma coordinación (13). La gran semejanza en los valores de los parámetros de los compuestos de la serie  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y de  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), se explica en base a que los valores de los radios de los cationes  $Cr^{3+}$  y  $Ga^{3+}$  son muy similares.

En las tablas III.6, III.7 y III.8 se recogen las posiciones atómicas y los parámetros térmicos para cada una de las fases.

**Tabla III.6.-** Coordenadas atómicas y factores isotrópicos de temperatura obtenidos para los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

	Atomo	Posición	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.498(3)
	Cr (III)	2c	0.0000	0.0000	0.5	0.288(3)
	Cr(VI)	4i	0.636(4)	0.0000	0.271(5)	0.072(4)
	O(1)	4i	0.23(1)	0.0000	0.56(2)	0.3
	O(2)	4i	0.71(1)	0.0000	0.05(2)	0.3
	O(3)	8j	0.023(8)	0.24(1)	0.28(1)	0.3
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.437(1)
	Cr (III)	2c	0.0000	0.0000	0.5	0.104(1)
	Cr(VI)	4i	0.625(4)	0.0000	0.2919(5)	0.246(1)
	O(1)	4i	0.2279(4)	0.0000	0.5591(16)	0.3
	O(2)	4i	0.6863(15)	0.0000	0.0884(18)	0.3
	O(3)	8j	0.0162(9)	0.2509(14)	0.3079(11)	0.3
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Rb	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.247(2)
	Cr (III)	2c	0.0000	0.0000	0.5	0.074(1)
	Cr(VI)	4i	0.627(5)	0.0000	0.299(6)	0.255(3)
	O(1)	4i	0.22(2)	0.0000	0.56(2)	0.3
	O(2)	4i	0.68(1)	0.0000	0.10(2)	0.3
	O(3)	8j	0.01(1)	0.26(2)	0.32(1)	0.3

**Tabla III.7.-** Coordenadas atómicas y factores isotrópicos globales (\*) de temperatura obtenidos para los compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

	Atomo	Posición	x	y	z
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na	2a	0.0000	0.0000	0.0000
	Ga	2c	0.0000	0.0000	0.5
	Cr	4i	0.633(4)	0.0000	0.274(7)
	O(1)	4i	0.30(1)	0.0000	0.56(2)
	O(2)	4i	0.71(1)	0.0000	0.06(1)
	O(3)	8j	0.028(8)	0.25(1)	0.28(1)
	KGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K	2a	0.0000	0.0000
Ga		2c	0.0000	0.0000	0.5
Cr		4i	0.625(6)	0.0000	0.293(6)
O(1)		4i	0.23(2)	0.0000	0.56(1)
O(2)		4i	0.69(1)	0.0000	0.95(1)
O(3)		8j	0.018(9)	0.26(2)	0.31(1)
RbGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Rb	2a	0.0000	0.0000
	Ga	2c	0.0000	0.0000	0.5
	Cr	4i	0.628(5)	0.0000	0.303(6)
	O(1)	4i	0.22(2)	0.0000	0.55(1)
	O(2)	4i	0.68(15)	0.0000	0.11(2)
	O(3)	8j	0.012(8)	0.27(2)	0.32(1)

\*Factor isotrópico global de temperatura  $B$  ( $\text{Å}^2$ ) es  $1.07\text{Å}^2$  para NaGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $1.53\text{Å}^2$  para KGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y  $2.18\text{Å}^2$  para RbGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**Tabla III.8.-** Coordenadas atómicas y factores isotrópicos globales (\*) de temperatura obtenidos para los compuestos  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K).

	Atomo	Posición	x	y	z
	Na	2a	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	2c	0.0000	0.0000	0.5
	Cr	4i	0.634(5)	0.0000	0.268(7)
NaFe(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	O(1)	4i	0.23(1)	0.0000	0.55(2)
	O(2)	4i	0.72(2)	0.0000	0.05(2)
	O(3)	8j	0.03(1)	0.25(2)	0.28(1)
	K	2a	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	2c	0.0000	0.0000	0.5
KFe(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Cr	4i	0.623(5)	0.0000	0.290(5)
	O(1)	4i	0.23(2)	0.0000	0.56(2)
	O(2)	4i	0.69(2)	0.0000	0.09(2)
	O(3)	8j	0.02(1)	0.25(1)	0.30(1)

\*Factor isotrópico global de temperatura B ( $\text{Å}^2$ ) es 0.7617 $\text{Å}^2$  para NaFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y 0.5084  $\text{Å}^2$  y para KFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

En las siguientes tablas III.9, III.10 y III.11, se muestran las distancias interatómicas para cada uno de los compuestos. Podemos observar que los valores medios de las distancias Cr-O en los tetraedros y  $M^{\text{III}}\text{-O}$  ( $M^{\text{III}}$ : Cr, Ga, Fe) en los octaedros, son muy próximas a los valores de las distancias publicadas para otros compuestos que presentan estos mismos cationes en el mismo tipo de poliedros (7, 8, 14-24).

Debido al pequeño factor atómico de difusión del oxígeno, las distancias O-O, son menos precisas que las otras. Sin embargo, se ha encontrado un buen acuerdo entre las distancias O-O determinadas por rayos-X y las deducidas a partir de los datos de difracción de neutrones como se verá en el apartado III.2.2.



**Tabla III.9.-** Principales distancias de enlace para la serie  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) obtenidas de los datos de difracción de rayos-X.

Distancias (Å)	NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
M <sup>I</sup> -M <sup>I</sup>	5.0534(4)	5.0826(3)	5.1000(3)
M <sup>I</sup> -Cr(III) (x2)	3.3996(3)	3.8120(3)	3.9808(3)
M <sup>I</sup> -Cr(VI) (x4)	3.481(2)	3.624(2)	3.713(3)
M <sup>I</sup> -O2 (x2)	2.48(1)	2.82(1)	2.97(1)
M <sup>I</sup> -O2 (x4)	3.289(7)	3.207(6)	3.188(7)
M <sup>I</sup> -O3 (x4)	2.360(8)	2.704(7)	2.907(9)
Cr(III)-O1 (x2)	1.95(1)	1.96(1)	1.92(1)
Cr(III)-O3 (x4)	2.002(8)	2.022(7)	2.030(9)
Cr(VI)-O1	1.63(1)	1.63(1)	1.63(1)
Cr(VI)-O2	1.65(1)	1.69(1)	1.68(1)
Cr(VI)-O3 (x2)	1.693(8)	1.665(8)	1.657(9)
O1-O1 (x2)	2.879(5)	2.908(5)	2.942(7)
O2-O2 (x2)	2.898(5)	3.260(9)	3.460(3)
O3-O3	2.69(1)	2.73(1)	2.62(1)
O3-O3	2.78(1)	2.74(1)	2.84(1)
O3-O3	2.97(1)	2.98(1)	2.90(1)

**Tabla III.10-** Principales distancias de enlace para la serie  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) obtenidas de los datos de difracción de rayos-X.

Distancias (Å)	NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	RbGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
M <sup>I</sup> -M <sup>I</sup>	5.0509(3)	5.0811(2)	5.0917(3)
M <sup>I</sup> -Ga (x2)	3.4025(2)	3.8172(4)	3.9797(4)
M <sup>I</sup> -Cr (x4)	3.483(3)	3.629(5)	3.734(4)
M <sup>I</sup> -O2 (x2)	2.50(1)	2.774(8)	2.945(3)
M <sup>I</sup> -O2 (x4)	3.281(6)	3.249(4)	3.228(3)
M <sup>I</sup> -O3 (x4)	2.376(7)	2.734(8)	2.937(6)
Ga-O1 (x2)	1.98(1)	1.97(2)	1.92(2)
Ga-O3 (x4)	2.012(7)	2.040(8)	2.077(7)
Cr-O1	1.61(2)	1.60(3)	1.61(1)
Cr-O2	1.63(1)	1.62(1)	1.65(2)
Cr-O3 (x2)	1.643(7)	1.625(8)	1.61(1)
O1-O1 (x2)	2.876(6)	2.909(5)	2.920(6)
O2-O2 (x2)	2.927(7)	3.271(6)	3.501(4)
O3-O3	2.71(1)	2.65(1)	2.48(1)
O3-O3	2.75(1)	2.80(1)	2.90(2)
O3-O3	2.973(9)	2.86(1)	2.97(1)

**Tabla.III.11.-** Principales distancias de enlace para la serie  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K) obtenidas de los datos de difracción de rayos-X.

Distancias (Å)	$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$
$M^I-M^I$	5.0901(4)	5.1225(3)
$M^I-\text{Fe}$ (x2)	3.4097(3)	3.8182(3)
$M^I-\text{Cr}$ (x4)	3.491(3)	3.632(2)
$M^I-\text{O}_2$ (x2)	2.41(2)	2.84(1)
$M^I-\text{O}_2$ (x4)	3.365(8)	3.233(7)
$M^I-\text{O}_3$ (x4)	2.376(8)	2.697(8)
Fe-O1 (x2)	2.02(1)	2.04(1)
Fe-O3 (x4)	2.049(8)	2.059(9)
Cr-O1	1.63(1)	1.60(1)
Cr-O2	1.64(2)	1.68(2)
Cr-O3 (x2)	1.65(1)	1.63(2)
O1-O1 (x2)	2.885(6)	2.925(6)
O2-O2 (x2)	2.898(6)	3.285(7)
O3-O3	2.74(2)	2.73(1)
O3-O3	2.76(2)	2.77(1)
O3-O3	3.02(1)	3.04(2)

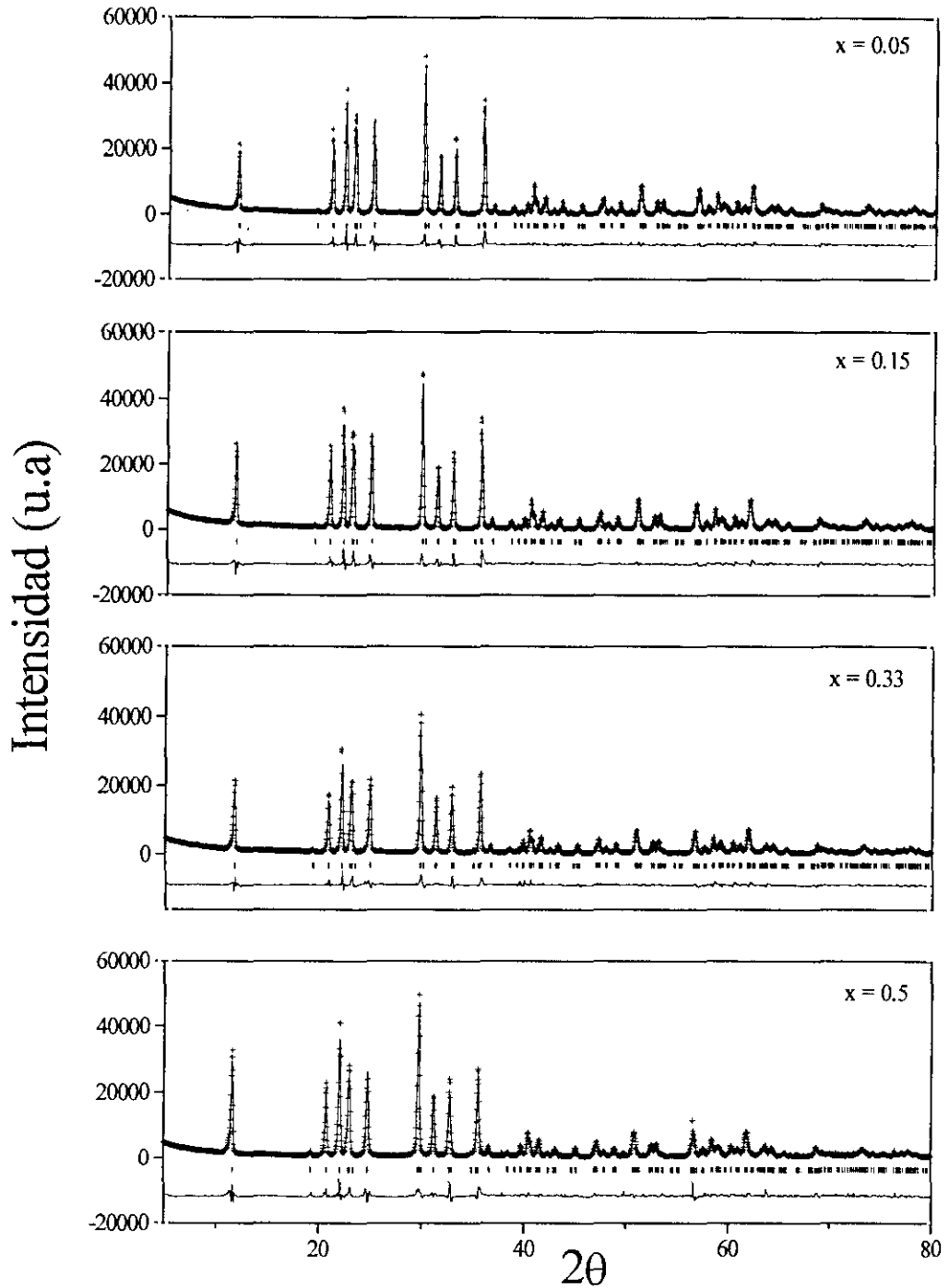
---

**III.2.1.2.- Disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).**

De manera similar que en el caso de los compuestos estequiométricos, la caracterización estructural de las distintas soluciones sólidas sintetizadas en esta Memoria, se ha llevado a cabo utilizando la difracción de rayos-X. En todos los casos se ha realizado el ajuste de perfil, comprobándose la homogeneidad y el carácter monofásico de las muestras.

En las figuras III.5 y III.6 , se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de polvo, experimental y calculado, para las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), respectivamente. Todos los diagramas se pueden ajustar en base a una celda de simetría monoclinica y grupo espacial  $C2/m$ , al igual que en las fases estequiométricas descritas en el apartado anterior.

En las tablas III.12 y III.13 se presentan los parámetros reticulares, factores de acuerdo y volumen de celdilla para todas las disoluciones sólidas.



**Figura III.5.-** Perfiles de difracción de rayos-X experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ). Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

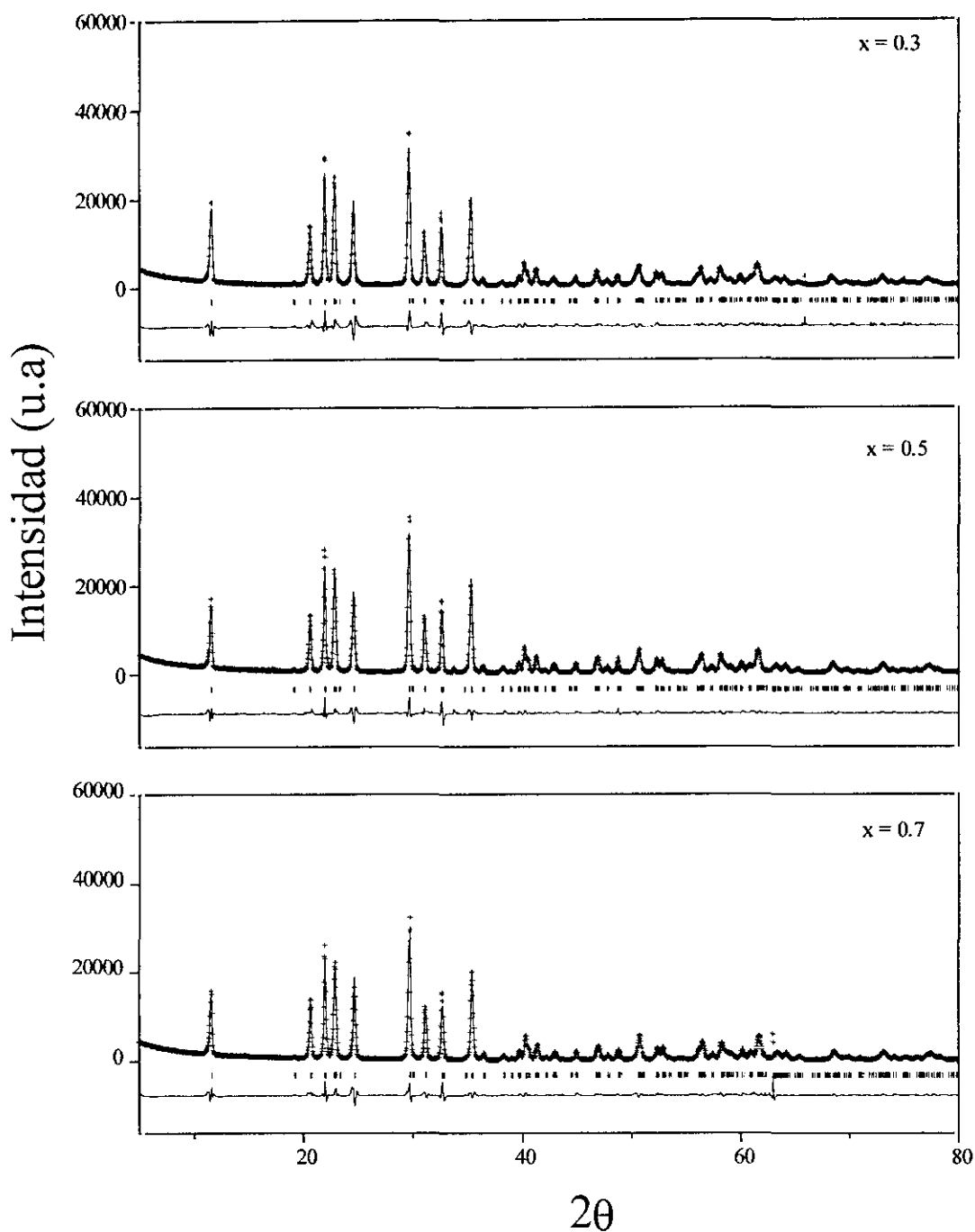


Figura III.6.- Perfiles de difracción de rayos-X experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

**Tabla III.12.-** Parámetros reticulares, volumen de celda y factores de acuerdo obtenidos de los datos de difracción de rayos-X para las muestras  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ).

$\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$	( $x = 0.05$ )	( $x = 0.15$ )	( $x = 0.33$ )	( $x = 0.5$ )
<b>Parámetros de celda</b>				
a (Å)	8.571(3)	8.573(3)	8.570(4)	8.571(4)
b (Å)	5.462(2)	5.462(2)	5.463(2)	5.458(3)
c (Å)	7.621(3)	7.626(3)	7.630(3)	7.631(4)
$\beta$ (°)	95.20(3)	95.17(3)	95.19(4)	95.13(5)
V (Å <sup>3</sup> )	354.103	354.416	354.6794	354.896
<b>Factores de Acuerdo</b>				
$R_{\text{WP}}$	0.105	0.0997	0.115	0.121
$R_{\text{P}}$	0.0811	0.0765	0.0854	0.0878
$R_{\text{B}}$	0.0525	0.0433	0.0554	0.0648
$R_{\text{E}}$	0.0198	0.0196	0.0212	0.0127
$\chi^2$	28.3	25.8	29.3	28.8

**Tabla III.13.-** Parámetros reticulares, volumen de celda y factores de acuerdo obtenidos de los datos de difracción de rayos-X para las muestras  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

$\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$	( $x = 0.3$ )	( $x = 0.5$ )	( $x = 0.7$ )
<b>Parámetros de celda</b>			
a (Å)	8.597(7)	8.615(6)	8.628(8)
b (Å)	5.470(4)	5.478(4)	5.484(4)
c (Å)	7.623(5)	7.630(5)	7.633(6)
$\beta$ (°)	95.03(5)	94.94(4)	94.90(5)
V (Å <sup>3</sup> )	356.696	358.396	359.752
<b>Factores de Acuerdo</b>			
$R_{\text{WP}}$	0.121	0.106	0.112
$R_{\text{P}}$	0.0858	0.0762	0.0804
$R_{\text{B}}$	0.0297	0.0231	0.0278
$R_{\text{E}}$	0.0236	0.0229	0.0222
$\chi^2$	26.1	21.5	25.5

En las figuras III.7 y III.8, se representa la variación de los parámetros reticulares en función de x para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.33, 0.5, 1$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ) respectivamente.

Como se ve en la figura III.7 y de acuerdo con los datos que se muestran en la tabla III.12, es evidente que no existen variaciones significativas en los parámetros al aumentar el contenido en galio de la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.33, 0.5, 1$ ). Este hecho se explica en base a la gran similitud de los radios iónicos del cromo y del galio, como comentamos en el apartado anterior.

Por otra parte, como se observa en la figura III.8 y en la tabla III.13, existe una tendencia general a aumentar los parámetros reticulares y el volumen de la celda a medida que aumenta el contenido de hierro en la disolución  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ). Los valores obtenidos se encuentran comprendidos entre los valores de los compuestos  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ . Este hecho es concordante con el tamaño medio de los iones  $\text{M}^{3+}$  en la estructura. El radio iónico del  $\text{Cr}^{3+}$  es  $0.62\text{\AA}$  y está siendo sustituido por  $\text{Fe}^{3+}$  con radio  $0.65\text{\AA}$ . Los dos radios iónicos son para una coordinación octaédrica (13).



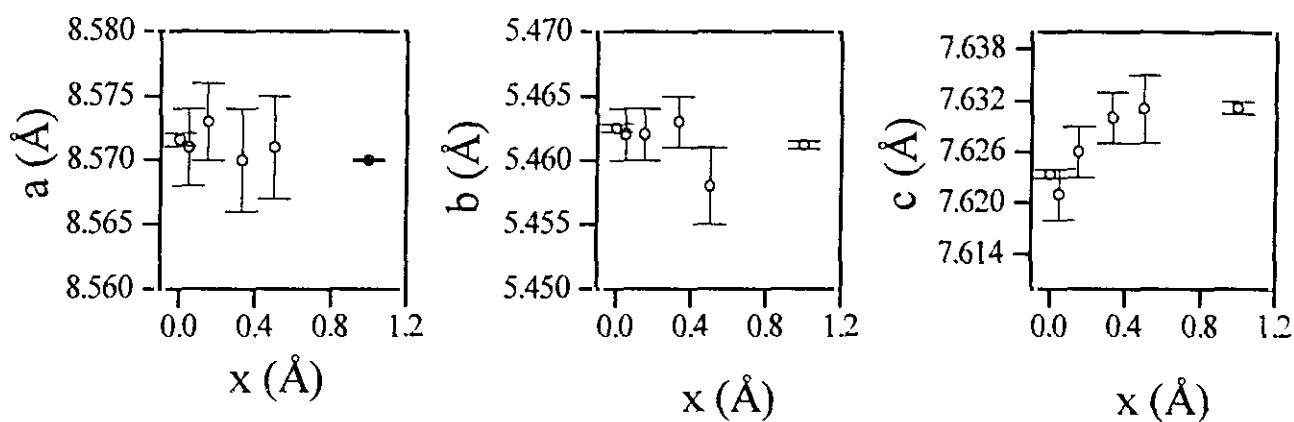


Figura III.7.- Variación de los parámetros reticulares a, b, c en función de x para las soluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.33, 0.5, 1$ ).

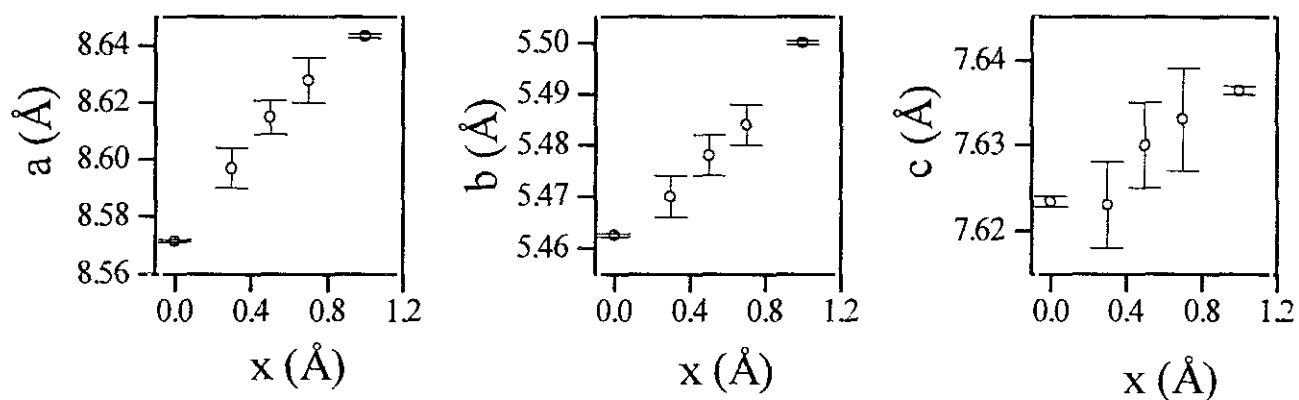


Figura III.8.- Variación de los parámetros reticulares a, b, c en función de x para las soluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ).

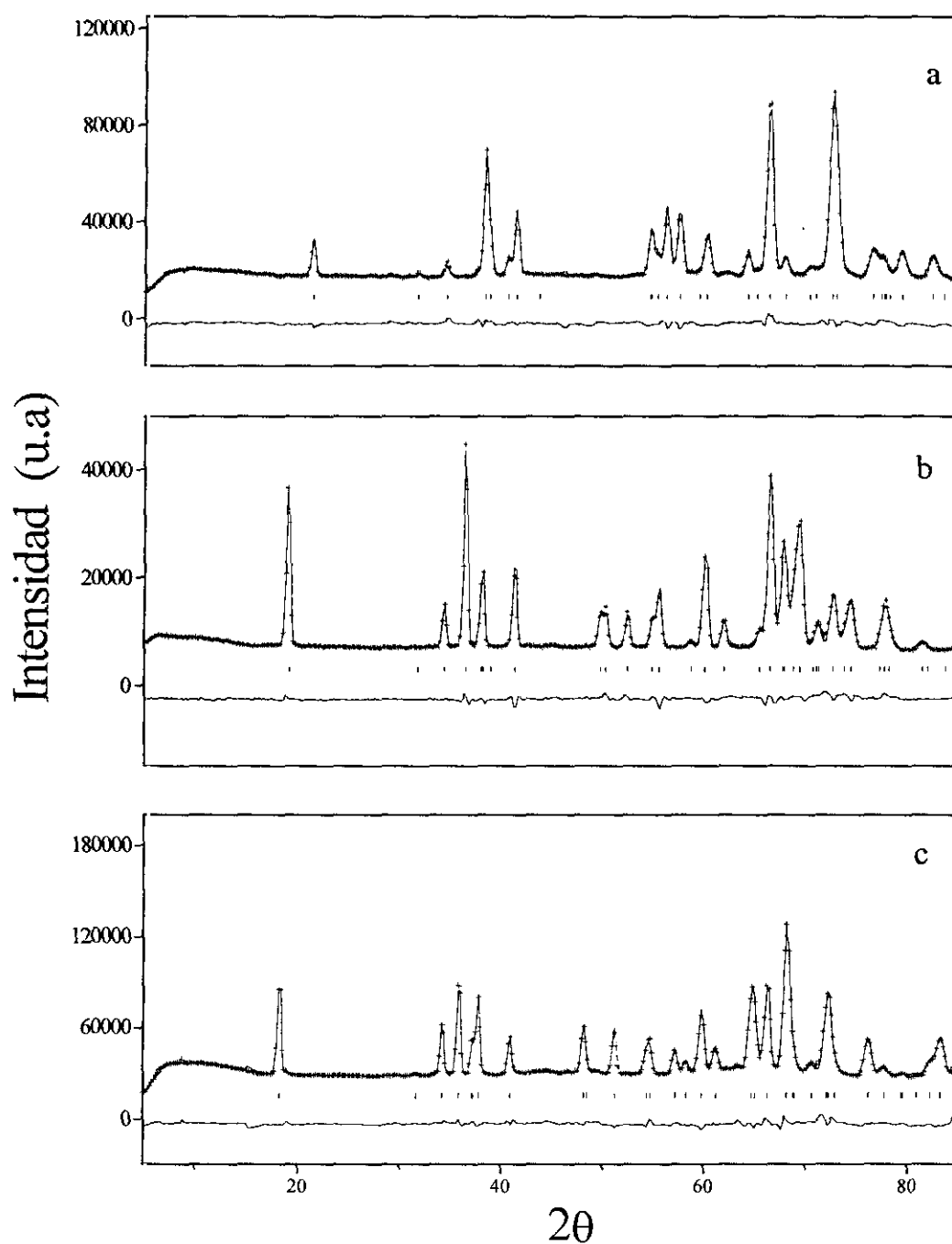
### III.2.2.- Difracción de neutrones

Se han obtenido los diagramas de difracción de neutrones para las muestras  $M^1Cr(CrO_4)_2$  ( $M^1$ : Na, K, Rb) y  $KFe(CrO_4)_2$ , y se ha realizado el estudio estructural. La temperatura de 20 K es la temperatura más alta a la que se obtuvieron los datos en todos los casos. No se dispone de datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente, debido a que las medidas se realizaron para la determinación de la estructura magnética de estos materiales, como se verá en los apartados IV.4 y IV.5 de esta Memoria. Sin embargo, a la temperatura de 20K la información que proporciona la difracción de neutrones para todos los compuestos estudiados es puramente estructural, ya que a esta temperatura no aparecen reflexiones de origen magnético.

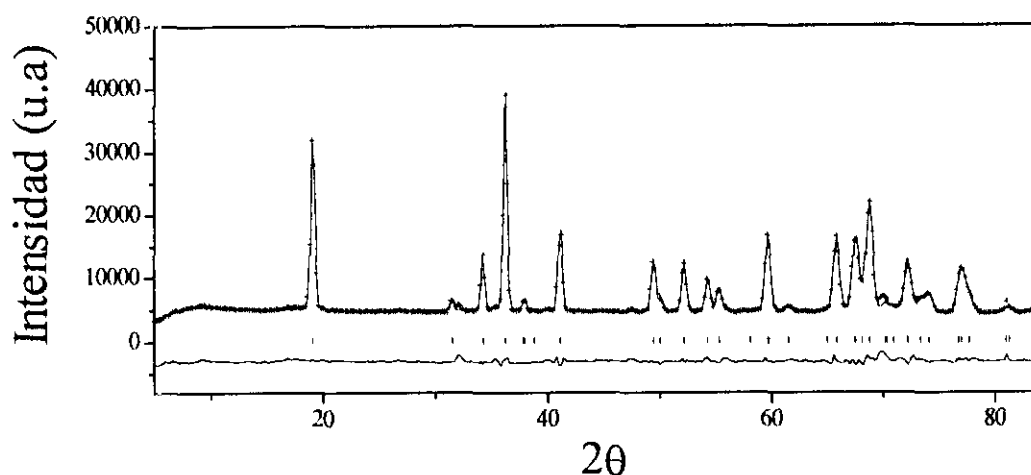
Los diagramas de difracción, han sido refinados mediante el método de Rietveld (5,6) en base a una simetría monoclinica y un grupo espacial  $C2/m$  como en el caso de los diagramas de rayos-X. En las figuras III. 9 y III.10 se muestran los perfiles de difracción de neutrones observado y calculado para los compuestos  $NaCr(CrO_4)_2$ ,  $KCr(CrO_4)_2$ ,  $RbCr(CrO_4)_2$  y  $KFe(CrO_4)_2$  respectivamente.

En la tabla III.14 se recogen los parámetros de red y factores de acuerdo obtenidos en cada refinamiento para cada uno de los compuestos. De igual forma, en la tabla III.15, se muestran las correspondientes coordenadas atómicas y los factores isotrópicos de temperatura.

Por otra parte, en la tabla III.16 se muestran las principales distancias de enlace obtenidas en cada refinamiento. En la tabla III.17 se recogen los ángulos de enlace más representativos obtenidos a la misma temperatura y en la figura III.11, la representación de la estructura en el plano **ab**.



**Figura III.9.-** Diagramas de difracción de neutrones experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para los compuestos a)  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  b)  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y c)  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.



**Figura III.10.-** Diagramas de difracción de neutrones experimental (cruces), calculado (línea continua) y diferencia (abajo) para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas.

**Tabla III.14.-** Parámetros reticulares y factores de acuerdo refinados a partir de los datos de difracción de neutrones de polvo para  $\text{M}^1\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^1$ : Na, K, Rb) y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

	$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$
<b>Parámetros de celda</b>				
<b>a (Å)</b>	8.511(3)	8.528(2)	8.919(3)	8.921(3)
<b>b (Å)</b>	5.505(1)	5.487(2)	5.490(2)	5.539(2)
<b>c (Å)</b>	6.794(2)	7.576(1)	7.960(2)	7.939(2)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	91.201(8)	95.328(8)	96.148(9)	95.347(1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	318.249	358.238	374.577	363.212
<b>Factores de Acuerdo</b>				
<b><math>R_{\text{WP}}</math></b>	0.0294	0.0361	0.0322	0.0528
<b><math>R_{\text{P}}</math></b>	0.0232	0.0268	0.0236	0.0319
<b><math>R_{\text{B}}</math></b>	0.0504	0.0468	0.0615	0.0454
<b><math>R_{\text{E}}</math></b>	0.0062	0.0091	0.0048	0.0116
<b><math>\chi^2</math></b>	22.3	15.8	44.5	20.7

**Tabla III.15.-** Coordenadas atómicas y factores isotrópicos globales (\*) de temperatura obtenidos de los datos de difracción de neutrones de polvo, a 20K, para  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

	Atomo	Posición	x	y	z
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na	2a	0.0000	0.0000	0.0000
	Cr (III)	2c	0.0000	0.0000	0.5
	Cr(VI)	4i	0.64(1)	0.0000	0.27(2)
	O(1)	4i	0.222(9)	0.0000	0.54(1)
	O(2)	4i	0.712(9)	0.0000	0.05(1)
	O(3)	8j	0.023(6)	0.25(1)	0.292(7)
	KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K	2a	0.0000	0.0000
Cr (III)		2c	0.0000	0.0000	0.5
Cr(VI)		4i	0.62(2)	0.0000	0.30(2)
O(1)		4i	0.228(9)	0.0000	0.54(1)
O(2)		4i	0.656(8)	0.0000	0.09(2)
O(3)		8j	0.013(5)	0.24(1)	0.314(8)
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Rb	2a	0.0000	0.0000
	Cr (III)	2c	0.0000	0.0000	0.5
	Cr(VI)	4i	0.63(2)	0.0000	0.30(2)
	O(1)	4i	0.23(1)	0.0000	0.55(1)
	O(2)	4i	0.67(1)	0.0000	0.12(1)
	O(3)	8j	0.009(7)	0.25(1)	0.33(1)
	KFe(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K	2a	0.0000	0.0000
Fe		2c	0.0000	0.0000	0.5
Cr		4i	0.62(2)	0.0000	0.29(3)
O(1)		4i	0.23(1)	0.0000	0.55(2)
O(2)		4i	0.69(1)	0.0000	0.09(2)
O(3)		8j	0.013(9)	0.25(2)	0.31(1)

\*Factor isotrópico global de temperatura B (Å<sup>2</sup>) es 0.07Å<sup>2</sup> para NaCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0.05Å<sup>2</sup> para KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0.22Å<sup>2</sup> para RbCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y 0.113Å<sup>2</sup> para KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**Tabla III. 16.-** Principales distancias de enlace, obtenidas a 20K, para los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ 

<b>Distancias (Å)</b>	<b>NaCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>RbCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>KFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
$M^I-M^I$	5.068(1)	5.0620(9)	5.109(1)	5.123(1)
$M^I-\text{Cr(III)}$ (x2)	3.397(1)	3.7879(8)	3.980(1)	3.819(7)
$M^I-\text{Cr(VI)}$ (x4)	3.535(7)	3.636(8)	3.73(1)	3.649(6)
$M^I-\text{O}_2$ (x2)	2.483(8)	2.845(7)	3.056(9)	2.842(7)
$M^I-\text{O}_2$ (x4)	3.311(5)	3.210(4)	3.221(6)	3.265(6)
$M^I-\text{O}_3$ (x4)	2.410(6)	2.728(6)	2.930(9)	2.734(7)
$M(\text{III})-\text{O}_1$ (x2)	1.917(8)	1.940(8)	1.965(8)	2.01(3)
$M(\text{III})-\text{O}_3$ (x4)	1.975(7)	1.946(6)	1.957(9)	2.01(1)
$\text{Cr(VI)}-\text{O}_1$	1.63(1)	1.62(1)	1.63(2)	1.65(2)
$\text{Cr(VI)}-\text{O}_2$	1.61(1)	1.63(1)	1.55(2)	1.66(3)
$\text{Cr(VI)}-\text{O}_3$ (x2)	1.73(9)	1.703(9)	1.73(1)	1.68(1)
$\text{O}_1-\text{O}_1$ (x2)	2.864(3)	2.868(4)	2.891(5)	2.912(6)
$\text{O}_2-\text{O}_2$ (x2)	2.929(4)	3.344(7)	3.650(6)	3.351(7)
$\text{O}_3-\text{O}_3$	2.72(1)	2.67(1)	2.74(1)	2.75(1)
$\text{O}_3-\text{O}_3$	2.78(1)	2.79(1)	2.75(1)	2.79(1)
$\text{O}_3-\text{O}_3$	2.862(7)	2.832(7)	2.79(1)	2.93(1)

**Tabla III.17.-** Principales ángulos de enlace, a 20K, para  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ 

<b>Ángulos (°)</b>	<b>NaCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>RbCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>KFe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
$\text{Cr(1)}-\text{O(3)}-\text{Cr(2)}$	131.7(9)	133.5(9)	135.0(1)	133.8(6)
$\text{O(3)}-\text{O(1)}-\text{O(3)}$	74.5(3)	76.6(3)	77.1(4)	75.9(5)
$\text{O(3)}-\text{O(3)}-\text{O(3)}$	180	180	180	180

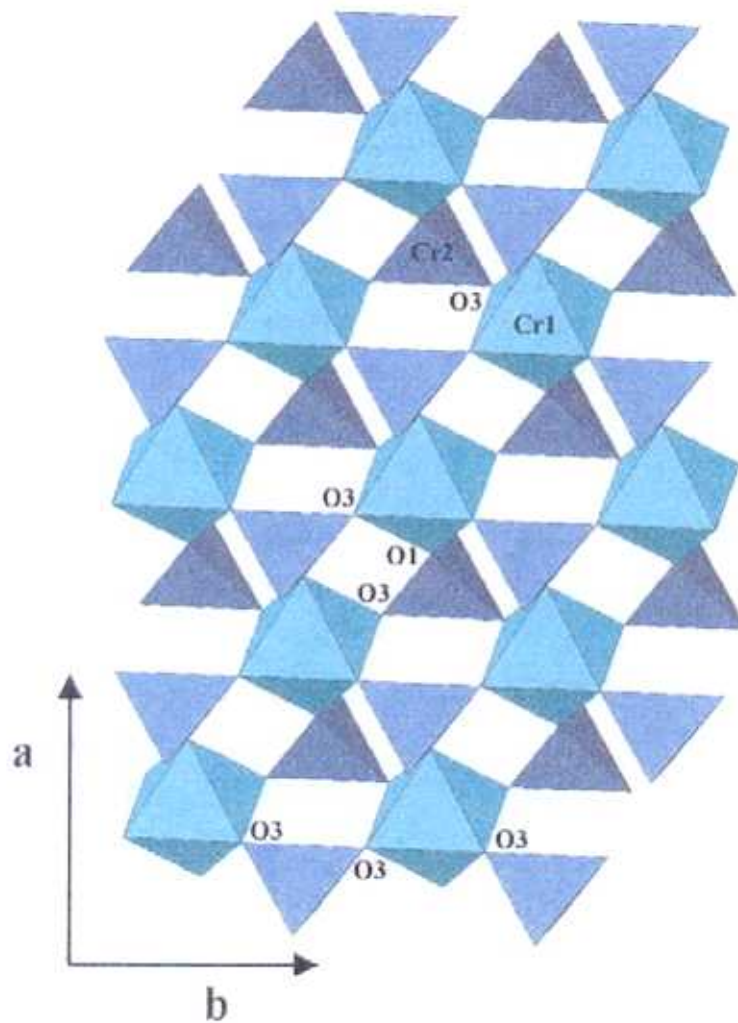


Figura III.11.- Representación de la estructura yavapaíta en el plano **ab**.

En los datos obtenidos a partir de la difracción de neutrones, se observa la misma tendencia en la variación de los parámetros reticulares y de las distancias interatómicas que se obtuvieron mediante difracción de rayos-X. Dentro de una misma familia de compuestos  $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$ , es decir, compuestos con el mismo  $M^{III}$  (Cr, Ga, Fe) y diferente alcalino, se produce un aumento de los parámetros **a** y **c** y una leve variación de **b** al pasar del correspondiente compuesto de sodio al de rubidio. El aumento del parámetro **c** es consecuencia de la mayor separación de las

láminas al aumentar  $M^I$ . El aumento de  $a$ , puede deberse a que al aumentar el catión alcalino, se produzca un giro de los octaedros  $MO_6$  en la dirección del eje  $a$  de la celdilla, con el consecuente aumento de la distorsión monoclinica de la estructura (ver tabla III.14). Se puede observar (tabla III.17) que, los ángulos  $O(3)O(1)O(3)$  y  $Cr(1)O(3)Cr(2)$ , situados a lo largo de  $a$  varían al cambiar el catión alcalino. El valor del ángulo  $O(3)O(1)O(3)$  pasa de ser  $74.5^\circ$  en el compuesto  $NaCr(CrO_4)_2$  a  $77.1^\circ$  en  $RbCr(CrO_4)_2$ . De igual forma el valor del ángulo  $Cr(1)O(3)Cr(2)$  cambia de  $131.7^\circ$  en  $NaCr(CrO_4)_2$  a  $135.5^\circ$  en  $RbCr(CrO_4)_2$ . El parámetro  $b$ , varía muy poco al aumentar el tamaño del ion alcalino, debido a que el ángulo  $O(3)O(3)O(3)$  situado en la dirección  $b$ , es para todos los compuestos  $180^\circ$  (ver figura III.11).

La variación de los ángulos es consecuencia del tamaño del ion alcalino, ya que cuando se comparan los valores de los ángulos situados a lo largo de la dirección  $a$ , en los compuestos de potasio ( $KCr(CrO_4)_2$  y  $KFe(CrO_4)_2$ ), se observa que estos valores apenas cambian. El ángulo  $O(3)O(1)O(3)$  tiene un valor de  $76.6^\circ$  en el compuesto  $KCr(CrO_4)_2$  y de  $75.9^\circ$  en  $KFe(CrO_4)_2$ , a su vez los valores del ángulo  $Cr(1)O(3)Cr(2)$  son  $133.5^\circ$  y  $133.8^\circ$  para  $KCr(CrO_4)_2$  y  $KFe(CrO_4)_2$  respectivamente. Por tanto, parece que el ion alcalino produce una corrugación de las láminas, siendo esta corrugación mayor cuanto menor es el tamaño del alcalino.

Como los experimentos de difracción de neutrones se realizaron a 20K podemos decir además, que no se produce un cambio de fase con la temperatura en los compuestos estudiados.



### III.2.3.- Estudio espectroscópico

Se ha llevado a cabo el estudio espectroscópico mediante IR y Raman para la serie  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) (25), con el fin de verificar el grupo puntual propuesto mediante difracción de rayos-X y de neutrones, así como para ver la influencia del ion alcalino en la posición de las bandas.

Debido a que estos espectros están dominados por las vibraciones internas del ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , se ha utilizado el Análisis del Grupo Factorial (26-28) para estas vibraciones internas, como se indicó en el apartado II.3, correlacionando el grupo puntual de la *ion libre* ( $T_d$ ) con su sitio de simetría ( $C_s$ ) y el grupo factorial de los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $C_{2h}$ ). Este análisis nos ha llevado a la determinación de los 36 modos vibracionales internos, correspondientes a los 4 iones cromatos de la celda unidad. Los resultados se recogen en la tabla III.18.

**Tabla III .18-** Distribución de las componentes de los modos vibracionales de los grupos  $\text{CrO}_4^{2-}$  en los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

Vibración	Grupo puntual ( $T_d$ )	Sitio de simetría ( $C_s$ )	Grupo Factorial ( $C_{2h}$ )
$\nu_1$	$A_1$	$A_1$	$A_g+B_u$
$\nu_2$	E	$A'+A''$	$A_g+B_u +A_u+B_g$
$\nu_3$	$F_2$	$2A'+A''$	$2A_g+2B_u +A_u+B_g$
$\nu_4$	$F_2$	$2A'+A''$	$2A_g+2B_u +A_u+B_g$

Componentes activas del grupo factorial:

$2A_g, B_g$  : Raman;  $A_u, B_u$ : Infrarojo

El resultado de estos análisis implica que los modos vibracionales son los siguientes:

Estiramiento simétrico  $\nu_1$  : - 2 bandas activas en Raman

2 bandas activas en IR

Deformación simétrica  $\nu_2$  : - 4 bandas activas en Raman

4 bandas activas en IR

Estiramiento asimétrico  $\nu_3$  : -6 bandas activas en Raman

6 bandas activas en IR

Deformación asimétrica  $\nu_4$  : -6 bandas activas en Raman

6 bandas activas en IR

Los espectros recogidos para los tres compuestos de la serie, son muy semejantes en toda la región espectral. A modo de ejemplo, en la figura III.12 se muestra el espectro IR, recogido entre  $1200\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$  para el compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ . El espectro IR a baja frecuencia, así como los espectros Raman se muestran en las figuras III.13 y III.14. En la tabla III.19 se muestra la asignación de las bandas para los tres compuestos. Se puede observar que son activas todas las vibraciones internas de las unidades  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

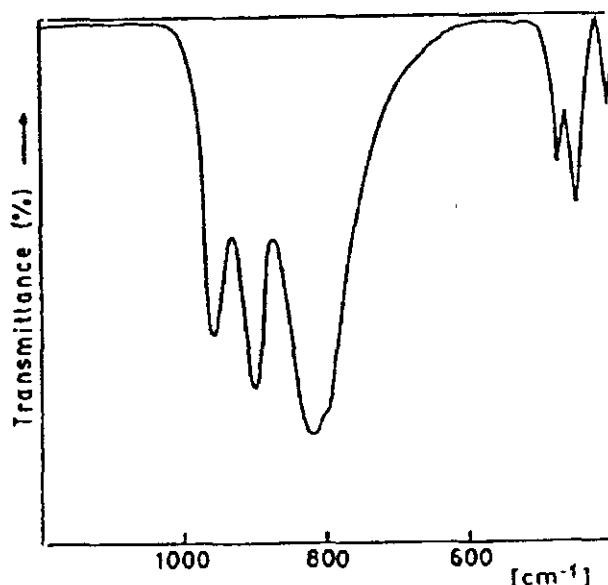


Figura III.12.- Espectro IR del compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , entre  $1200\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$

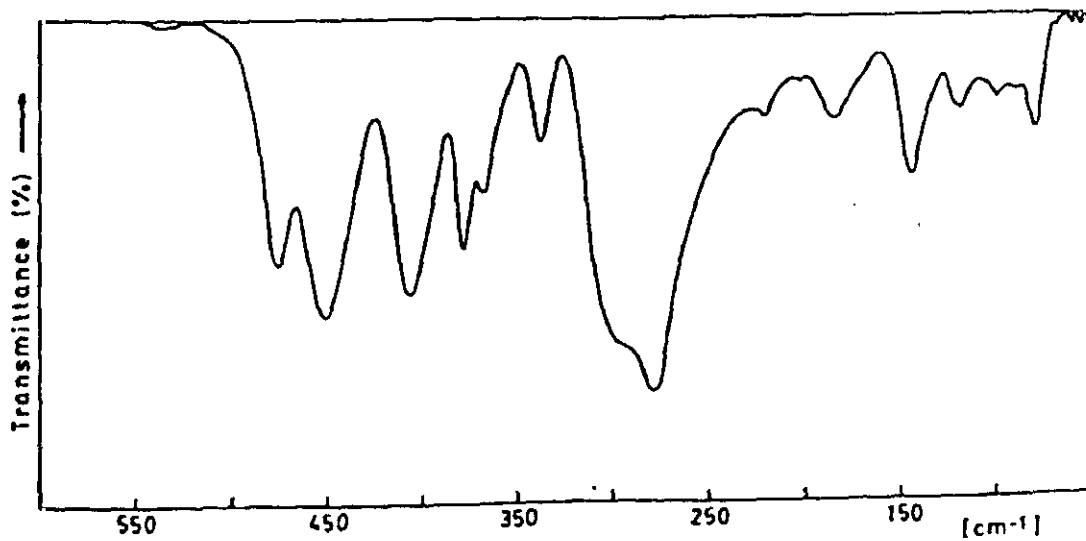


Figura III.13.- Espectro IR del compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , entre  $500\text{cm}^{-1}$  y  $50\text{cm}^{-1}$

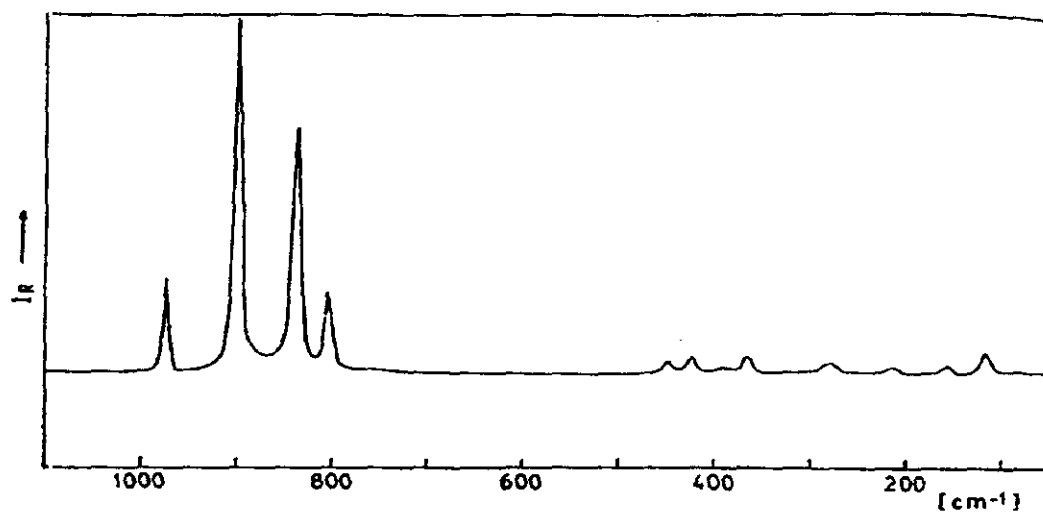


Figura III.14.- Espectro Raman del compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$

La asignación de las cuatro componentes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de la tabla III.19, se ha llevado a cabo con criterios de intensidad (28-30) y utilizando las reglas de selección para especies tetraédricas (30-33). A partir de estos valores cabe destacar que en la región del estiramiento de los grupos  $\text{CrO}_4^{2-}$ , una banda del modo  $\nu_1$  (estiramiento simétrico), aparece intercalada entre las componentes  $\nu_3$  (estiramiento asimétrico). Este hecho ya se había observado en otros tipos de cromatos  $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$  (Ln: La-Sm, Dy-Lu e Y) (34, 35) y  $\text{Ln}(\text{OH})\text{CrO}_4$  (Ln: La, Pr, Nd, Dy-Lu e Y) (36, 37) y en otras especies tetraédricas (38-41). Es de destacar por tanto, que en la zona de estiramiento se observan todas las bandas predichas teóricamente, aunque una de las componentes  $\nu_3$  del espectro IR aparece sólo como un pequeño hombro.

En lo que se refiere a la región de deformación asimétrica, se observan claramente las tres componentes  $\nu_4$  esperadas en el espectro. Sin embargo, de las componentes  $\nu_2$  (deformación simétrica), únicamente se observan dos de las bandas predichas en el espectro IR y sólo una en el espectro Raman. Esta última con una intensidad inesperadamente baja (28).

Si se comparan las frecuencias medidas  $\nu_2$  y  $\nu_4$  en estos compuestos, con las encontradas en otros cromatos más libres por ejemplo en disolución, (28, 31) se observa en los primeros un desplazamiento hacia mayores frecuencias. Además, las intensidades de todas las componentes de estos modos de deformación en los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) no coinciden con las encontradas en otras especies tetraédricas, por lo que se trata de una situación bastante anómala para un oxoanión tetraédrico (28,29). Este comportamiento puede ser interpretado en base a los posibles efectos de acoplamiento entre las vibraciones de los aniones  $\text{CrO}_4^{2-}$  y de los octaedros  $\text{CrO}_6$ .

Según se refleja en la tabla III.19, los valores de las frecuencias asignadas a cada una de las bandas IR y Raman son ligeramente diferentes, lo que puede atribuirse a su distinto origen fonónico.

---

En lo referente a la zona de más bajas frecuencias y tomando como referencia los espectros IR y Raman del compuesto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en los cuales las bandas que aparecen en el rango comprendido entre  $650\text{cm}^{-1}$  y  $300\text{cm}^{-1}$  (42) corresponden a los modos de vibración de los octaedros, podemos concluir que la banda bien definida, localizada alrededor de  $340\text{cm}^{-1}$ , y el fuerte hombro localizado a  $228\text{cm}^{-1}$  observado en los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , se debe a los modos de vibración de las unidades  $\text{CrO}_6$  de la estructura. Todas las bandas por debajo de  $200\text{cm}^{-1}$  se asignan a los modos externos.

De acuerdo con este estudio, se confirma el grupo puntual propuesto  $T_d$  para las unidades  $\text{CrO}_4^{2-}$ , pero no se aprecian variaciones significativas en la posición de las bandas al variar el tamaño del ion alcalino ya que los enlaces  $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}$  y  $\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}$  son muy similares en los tres compuestos estudiados.

**Tabla III. 19.-** Asignación de bandas de los espectros IR y Raman de los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$		$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$		$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$		Asignación
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
970 f	979 m	958 f	973 m	957 f	971 m	
808 mf	827 mf	818 mf	837 f	820 mf	839 f	$\nu_3$
788 h	787 m	790 h	804 m	802 h	807 m	
901 mf	901 mf	899 mf	899 mf	899 mf	899 mf	$\nu_1$
473 m	449 d	475 f	447 d	473 f	446 m	
445 mf	424 d	450 mf	424 d	445 mf	443 m	$\nu_4$
407 mf	391 d	405 mf	390 md	402 mf	393 md	
373 m		377 f		377 f		
	364 d		365 d		364 d	$\nu_2$
365 d		367 m		366 m		
340 f		337 f		335 f		
303 h		295 h		295 h		
278 mf	285 d	278 mf	280 d	278 mf	276 d	
224 d	235 w	220 d	210 d	220 d	210 d	
		202 md				
159 f	155 w	184 f	158 d		158 d	
117 mf	117 w	144 f		116 f	118 d	
		118 m	118 d			
81 d		98 d		80 m		
76 md		90 m		56 d		

mf: muy fuerte; f: fuerte; m: media; d: débil; md: muy débil; h: hombro.

### III.2.4.- Análisis térmico

Se ha llevado a cabo el análisis termogravimétrico (T.G.) y termodiferencial (A.T.D.) de las tres series de compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) (25),  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K), con el fin de determinar su estabilidad térmica.

#### III.2.4.1.- Serie $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb)

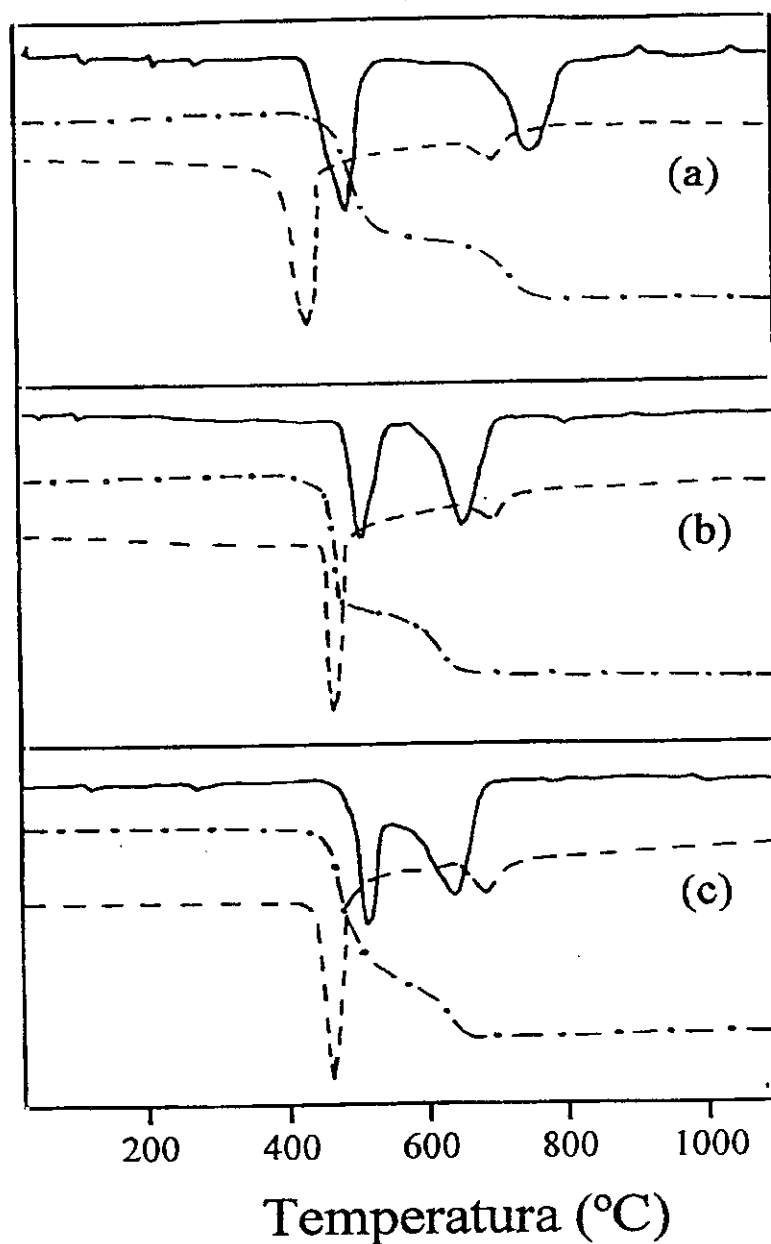
Los termogramas de los tres compuestos se realizaron en corriente de nitrógeno, a una velocidad de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  hasta  $1200^\circ\text{C}$ . Estos termogramas se muestran en la figura III.15. Puede observarse en la curva A.T.D. que el proceso de descomposición está asociado con un fuerte proceso endotérmico, seguido de otro menos intenso a mayores temperaturas. Las curvas T.G. muestran claramente que el proceso ocurre en dos pasos consecutivos. Como los dos procesos están muy próximos en temperatura no hemos podido aislar el producto intermedio.

En la tabla III.20, se muestran los intervalos de temperatura de descomposición, así como las pérdidas de masa experimentales. Vemos que la temperatura a la que se inicia la descomposición disminuye ligeramente a medida que aumenta el tamaño de catión alcalino. Las pérdidas de masa son debidas a eliminación de oxígeno, lo que se ha comprobado mediante espectrometría de masas.

En base al buen acuerdo entre las pérdidas de masa experimentales y teóricas, y a la identificación de los productos de la reacción mediante difracción de rayos-X (A.S.T.M  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 38.1479, A.S.T.M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ : 25.1107, A.S.T.M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 15.0365, A.S.T.M  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ : 15.0768), la reacción de descomposición es:



Foster et al. (3), sin embargo, obtuvieron  $M_2Cr_2O_7$  y  $Cr_2O_3$  como productos de descomposición. En este caso, los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) fueron obtenidos mediante reacciones a partir de la descomposición térmica de clorocromatos, tri y tetracromatos y por reacción de clorocromatos y haluros alcalinos con trióxido de cromo (VI).



**Figura III.15.-** Curvas T.G.(- · -), T.G.D. (—) y A.T.D. (- -) de los compuestos a)  $NaCr(CrO_4)_2$ , b)  $KCr(CrO_4)_2$  y c)  $RbCr(CrO_4)_2$



**Tabla III. 20.-** Intervalos de temperatura y pérdidas de masa en la descomposición de los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

Muestra	$T_1$ - $T_2$ (°C)	$\Delta m_{\text{obs}}$ (%)	$\Delta m_{\text{cal}}$ (%)
$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	440-650	11.72	11.74
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	430-680	11.23	11.16
$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	420-780	9.63	9.70

#### III.2.4.2.- Serie $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb)

Los experimentos se realizaron en corriente de nitrógeno seco y con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de  $800^\circ\text{C}$ .

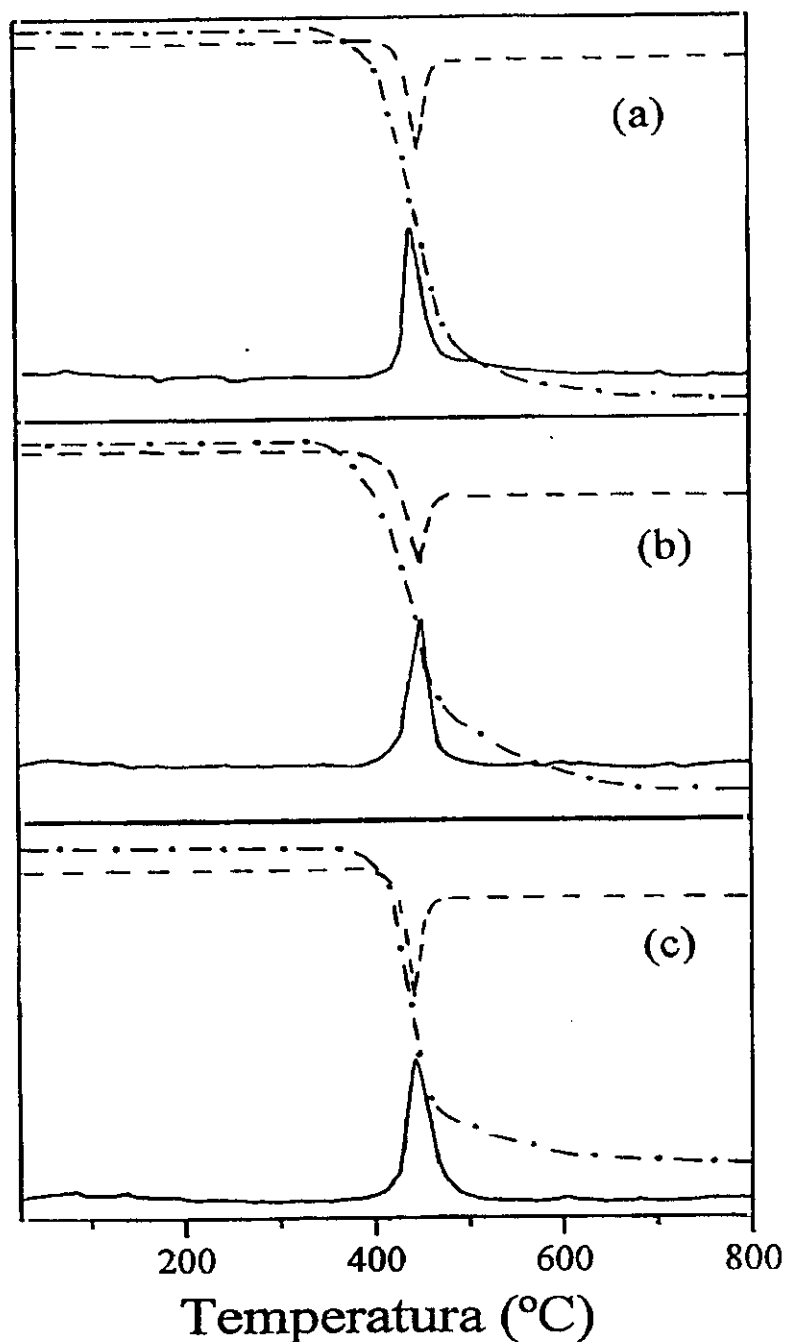
En la figura III.16 aparecen las curvas T.G. y A.T.D. de toda la serie. Se observa que el proceso de descomposición transcurre en una sola etapa para las tres muestras, ya que sólo hay una pérdida de masa en las curvas T.G. y un único proceso endotérmico en la correspondiente curva A.T.D. La pérdida de masa es también debida a la eliminación de oxígeno.

En la tabla III.21, se muestran los intervalos de temperatura de descomposición para cada compuesto, observándose, como ocurría con la familia  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), una disminución en la estabilidad térmica al pasar del compuesto de sodio al de rubidio.

El proceso de descomposición, se puede esquematizar según la siguiente reacción:



Los diagramas de difracción de rayos-X de los residuos confirman la existencia de los productos de descomposición mencionados (A.S.T.M  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 38.1479, A.S.T.M  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : 6.0503, A.S.T.M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ : 25.1107, A.S.T.M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 15.0365, A.S.T.M  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ : 15.0768).



**Figura III.16.-** Curvas T.G.(— · —), T.G.D. (—) y A.T.D. (—) de los compuestos a)  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ , b)  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y c)  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$

**Tabla III. 21 :** Intervalos de temperatura y pérdidas de masa en la descomposición de los compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

Muestra	$T_1$ - $T_2$ (°C)	$\Delta m_{\text{obs}}$ (%)	$\Delta m_{\text{cal}}$ (%)
$\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$	350-620	10.97	11.08
$\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	325-615	10.34	10.56
$\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$	315-610	9.18	9.29

### III.2.4.3.- Serie $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K).

Al igual que en las dos series anteriores, para los compuestos  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K), las experiencias se realizaron en corriente de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , hasta alcanzar una temperatura final de  $800^\circ\text{C}$ . Los termogramas de estos dos compuestos son diferentes como se ve en la figura III.17.

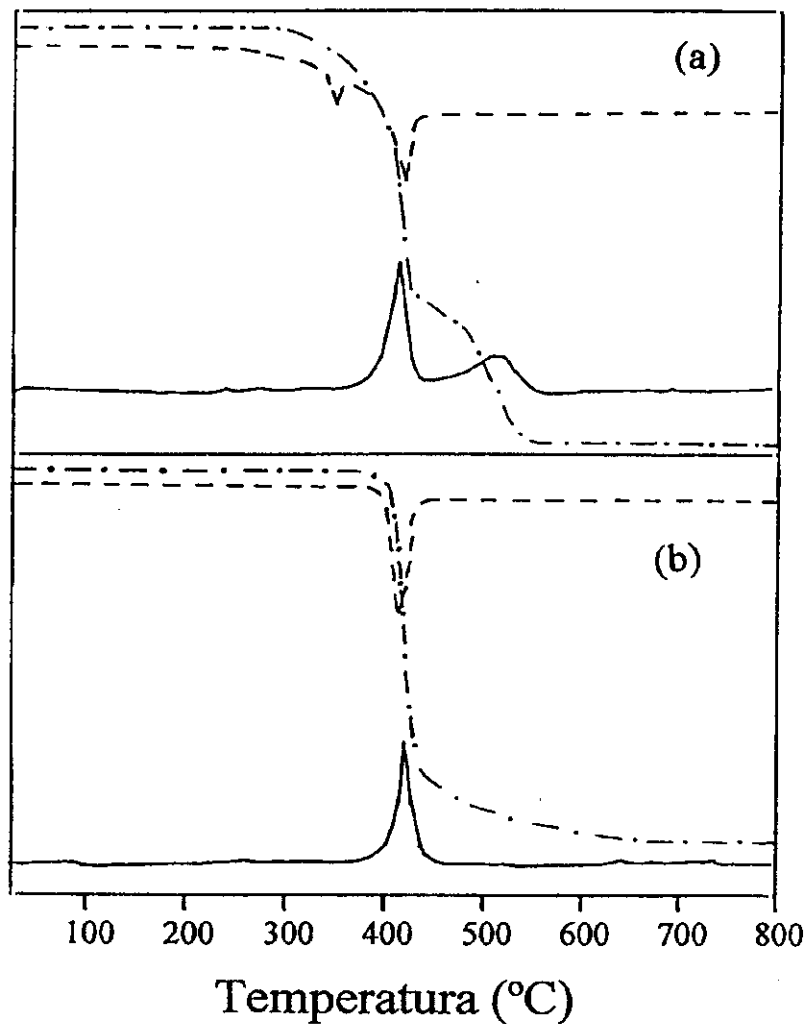
En el caso del compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$ , podemos observar en la curva A.T.D. que el proceso de descomposición está asociado a dos procesos endotérmicos, siendo el segundo de mayor intensidad. Por tanto, el proceso ocurre en dos etapas consecutivas, como ocurría en los compuestos de la serie del cromo. De igual forma, el hecho de que las dos etapas estén tan próximas hace imposible aislar el compuesto intermedio.

En el caso del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , la termolisis tiene lugar en una sola etapa endotérmica, al igual que en los compuestos de la serie  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb). La curva A.T.D. muestra un pico endotérmico y las curvas T.G. y D.T.G. una sola pérdida de masa. La tabla III.22 contiene los datos de la descomposición de los compuestos  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na,K).

De forma semejante a las dos series anteriores el proceso de descomposición térmica también puede expresarse mediante la reacción:



Los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos al final de los procesos de descomposición (A.S.T.M  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 38.1479, A.S.T.M  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 33-0664, A.S.T.M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ : 25.1107, A.S.T.M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 15.0365), confirman la existencia de los productos de la reacción propuesta.



**Figura III.17.-** Curvas T.G.(- · -), T.G.D. (—) y A.T.D. (- -) de los compuestos a)  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y b)  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

**Tabla III.22 :** Intervalos de temperatura y pérdidas de masa en la descomposición de los compuestos  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K).

Muestra	$T_1-T_2$ (°C)	$\Delta m_{\text{obs}}$ (%)	$\Delta m_{\text{cal}}$ (%)
$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	350-656	11.46	11.58
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$	380-675	10.84	11.01

En resumen, todas las muestras estudiadas se descomponen perdiendo oxígeno para transformarse en mezclas de óxidos a temperaturas relativamente bajas. La descomposición se inicia a temperaturas inferiores a 450°C.

---

### III.3.- Bibliografía

- 1.- K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1965 (1958).
- 2.- L. Suchow, I. Frankuchen y R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1678 (1952).
- 3.- J. J. Foster y A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **29**, 2137 (1976).
- 4.- A. Bonnin, Tesis Doctoral, Rennes, 1970.
- 5.- H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).
- 6.- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 7.- E. J. Graeber y A. Rosenzweig, *Amer. Mineral.*, **56**, 1917 (1971).
- 8.- J. W. Anthony y W. John Mc Lean, *Amer. Mineral.*, **57**, 1546 (1971).
- 9.- S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard y M. Tournoux, *Eu. J. Solid State Chem.*, **8**, 259 (1988).
- 10.- K. H. Lii, C. C. Wang, R. K. Chang y J. L. Wang, *J. of Solid State Chem.*, **80**, 144 (1989).
- 11.- R. Perret, A. Thierr-Sorel y P. Couchot, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **95**, 521 (1972).
- 12.- R. Perret, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **94**, 84 (1971).
- 13.- R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- 14.- K. A. Wilhelmi, *Arkiv. Kemi*, **26**, 141 (1966).
- 15.- A. Hardy y F. Gaboriaud, *Acta Cryst.*, **B9**, 2329 (1972).
- 16.- A. Bonnin, A. Hardy y E. Garnier, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **276**, serie C, 1381 (1973).
- 17.- K. A. Wilhelmi, *Arkiv. Kemi*, **26**, 131 (1966).
- 18.- K. Brandt, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.* **15**, A17 (1943).
- 19.- I. Bueno. Tesis Doctoral, Universidad Complutense (1992)
- 20.- P. Norby, A. Nørslund Chirstensen, H. Fjellvag and M. Nielsen, *J. of Solid State Chem.*, **94**, 281 (1991).
- 21.- Jaakko Leppä-aho and Jussi Valkonen *J. of Solid State Chem.*, **99**, 364 (1992).
- 22.- Jin-Ho Choy, Jae-Hyun Park, Seung-Tae Hong and Dong-Kuk Kim *J. of Solid State Chem.*, **111**, 370 (1994).
- 23.- D. D. Edwards, T. O. Mason, W. Sinkler, L. D. Marks, F. Goutenoire and K. R. Poeppelmeier *J. of Solid State Chem.*, **80**, 144 (1998).

- 
- 24.- Q. Huang, P. Karen, V. L. Karen, A. Ljekshus, J. W. Lynn, A. D. Mighell, N. Rosov y A. Santoro, *Phys. Rev. B.* **45**, n 17, 9611 (1991).
- 25.- M.J. Saavedra, C. Parada y E.J. Baran, *J. Phys. Chem. Solids.*, **57**, 1929 (1996).
- 26.- S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. McGraw-Hill, London (1972).
- 27.- V. C. Farmer, *The Infrared Spectra on minerals*. Mineralogical Society, London (1974.)
- 28.- A. Müller, E. J. Baran y R. O. Carter, *Struct. Bonding.*, **26**, 81 (1976).
- 29.- A. Müller, N. Weinstock y E. J. Baran, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **64**, 239 (1967).
- 30.- N. Weinstock, H. Schulce y A. Müller, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5073 (1973).
- 31.- A. Müller, E. J. Baran y P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta A* **25**, 1654 (1969).
- 32.- A. Müller, E. J. Baran y P. J. Aymonio, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **56**, 85 (1968).
- 33.- E. J. Baran, *Inorg. Chem.*, **20**, 4453 (1981).
- 34.- E. J. Baran, E.G. Ferrer, I. Bueno y C. Parada, *J. Raman Spectr.*, **21**, 27 (1990).
- 35.- I. Bueno, C. Parada, R. Sáez-Puche y E. J. Baran, *J. Alloys Compds.*, **204**, 89 (1994).
- 36.- I. Bueno, C. Parada, R. Sáez-Puche, I. L. Botto y E. J. Baran, *J. Less-Comm. Met.*, **169**, 105 (1991).
- 37.- I. Bueno, C. Parada, R. Sáez-Puche y E. J. Baran, *J. Alloys Compds.*, **225**, 237 (1995).
- 38.- E. J. Baran y P. J. Aymonio, *Z. Naturforsch.*, **B27**, 76 (1972).
- 39.- E. J. Baran y P. J. Aymonio, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **390**, 77 (1972).
- 40.- P. Tarte y J. Thelen, *Spectrochim. Acta A* **28**, 5 (1972).
- 41.- S. G. Manca, Y. L. Botto y E. J. Baran, *Monast. Chem.*, **111**, 949 (1980).
- 42.- A. Müller, *Z. Naturforsch.*, **B21**, 433 (1966).
-

## **IV.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS**





## IV.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Los compuestos con estructura yavapaíta, resultan muy interesantes desde el punto de vista magnético, ya que por su naturaleza laminar pueden presentar acoplamientos magnéticos de baja dimensionalidad (2D) (1,2). El tipo de interacción que presentan es *triangular antiferromagnética*, bastante inusual e interesante debido a que se trata del prototipo de sistemas magnéticos geoméricamente frustrados (3-8). La frustración en sistemas que presentan interacciones triangulares planas, se puede entender fácilmente, considerando una situación en la que los átomos forman un triángulo como se muestra en la figura IV.1. Los átomos 1 y 2 están en el estado de menor energía cuando los momentos están alineados antiparalelamente (esquema a). Entonces el átomo 3, no puede acoplarse antiparalelamente con ambos átomos y por tanto se frustra dando lugar a dos estados degenerados: esquemas b y c de la figura IV.1.

El estudio de las propiedades magnéticas de las fases  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb),  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K), así como de las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) se ha realizado a partir de medidas de susceptibilidad magnética molar, isothermas de imanación obtenidas a distintas temperaturas y, en los casos que ha sido posible, mediante difracción de neutrones.

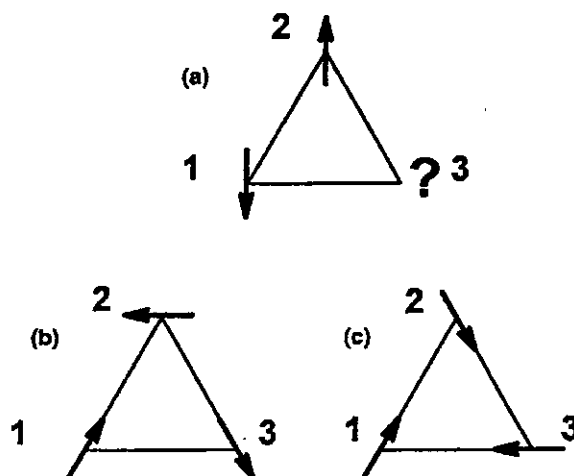


Figura IV.1.- Frustración geométrica en sistemas triangulares antiferromagnéticos.

#### IV.1.- Sistema $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb)

En la figura IV.2(a), se muestra la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar para los tres miembros de la familia de compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$  : Na, K, Rb), entre 4K y 300K.

Podemos observar que la susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss ( $\chi = C/(T-\theta)$ ), en un intervalo comprendido entre 90 y 300K en todos los casos, con valores de la constante de Weiss negativos, lo que sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas. Los valores de las constantes de Weiss  $\theta$  y Curie C, obtenidos mediante el ajuste lineal de los datos de la inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura (figura IV.2.(b)), se muestran en la tabla IV.1. Los valores del momento magnético experimental, ( $\mu = \sqrt{8C}$ ) para los tres miembros de la familia, se muestra en la misma tabla y están en buen acuerdo con el momento magnético reportado para el ion  $\text{Cr}^{3+}$ , que es  $3.87 \mu_B$  para un valor de espín  $S=3/2$ .

**Tabla IV.1.-** Momento magnético experimental  $\mu$ , constante de Curie C y constante de Weiss  $\theta$  para  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ .

Compuesto	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$\theta$ (K)	C(emuK/mol)
$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	3.94	-109.15	1.94
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	4.15	-115.63	2.18
$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	4.44	-139.83	2.27

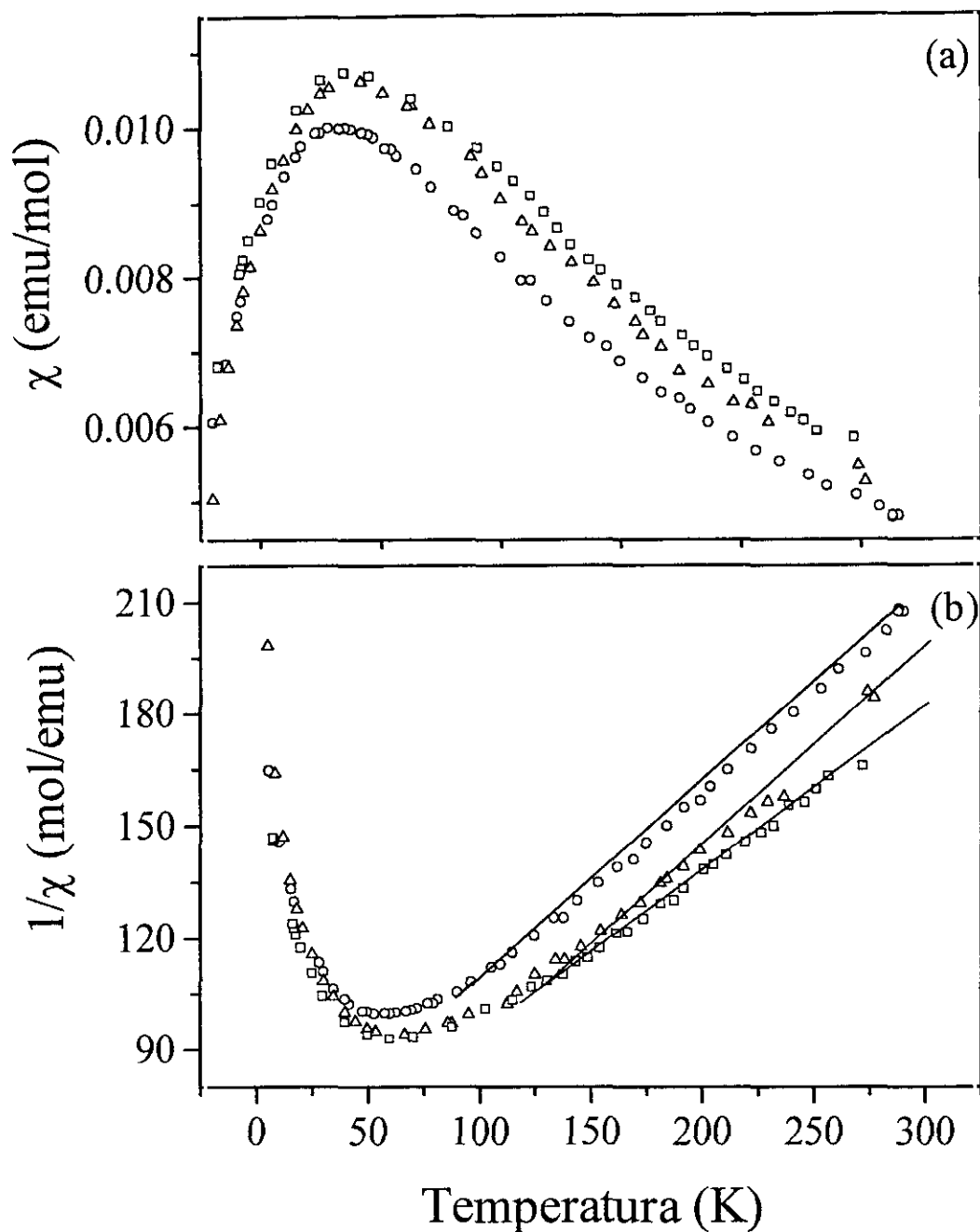
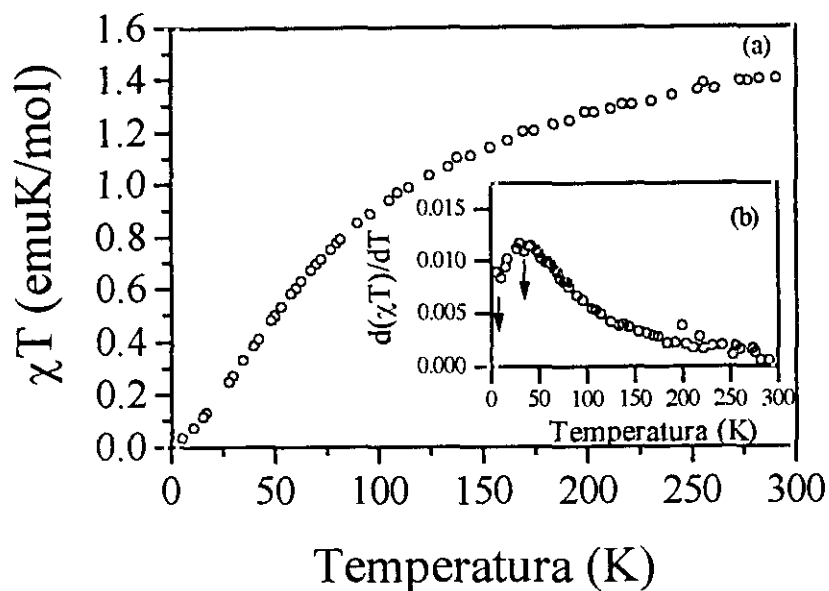


Figura IV.2.- Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  (o)  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\Delta$ ) y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\square$ ).

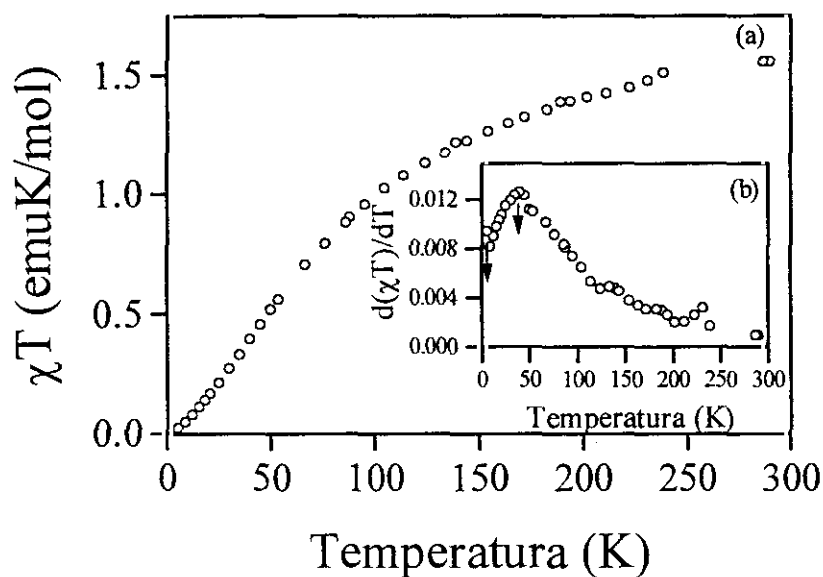
A bajas temperaturas, la susceptibilidad muestra un máximo muy ancho, entre 40K y 60K para los tres compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , característico de interacciones antiferromagnéticas de baja dimensionalidad o de corto alcance, como se observa en la figura IV.2(a). Como los iones magnéticos se encuentran en la estructura situados en las láminas y la distancia interlaminar en estos compuestos es muy grande, (6.80 Å para el compuesto de sodio, 7.59Å para el de potasio y 7.92Å en el compuesto de rubidio), cabe esperar que en el caso de existir interacciones magnéticas interlaminares, éstas sean menos intensas y tengan lugar a temperaturas inferiores a las que se observan los máximos.

En las figuras IV.3, IV.4 y IV.5, se muestra la variación de  $\chi T$  frente a la temperatura así como la variación de la derivada  $d(\chi T)/dT$  en función de la temperatura. Tanto los valores negativos de la constante de Weiss mencionados anteriormente, como la disminución del valor de  $\chi T$  al disminuir la temperatura (figuras IV.3a, IV.4a y IV.5a), indican la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los iones  $\text{Cr}^{3+}$  de la estructura.

En la representación de  $d(\chi T)/dT$  frente a la temperatura (figuras IV.3b, IV.4b y IV.5b) se observan, en los tres compuestos, dos máximos marcados con flechas. El que aparece a mayor temperatura, se puede asociar a la interacción de los iones magnéticos dentro de una lámina y se encuentra en los tres casos alrededor de 40 K. El otro máximo, peor definido pero que aparece debido al cambio brusco en la pendiente de la curva, se podría asignar a interacciones tridimensionales. Es decir, además de las interacciones dentro de las láminas, se produce orden entre láminas contiguas. Este máximo, está situado a 10K para  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , 8.32K para  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y 7K para  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , por tanto esta temperatura disminuye a medida que aumenta el tamaño del catión alcalino situado en el espacio interlaminar.



**Figura IV.3.-** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la muestra  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  (a) y la derivada de  $\chi T$  frente a la temperatura (b).



**Figura IV.4.-** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la muestra  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  (a) y la derivada de  $\chi T$  frente a la temperatura (b).

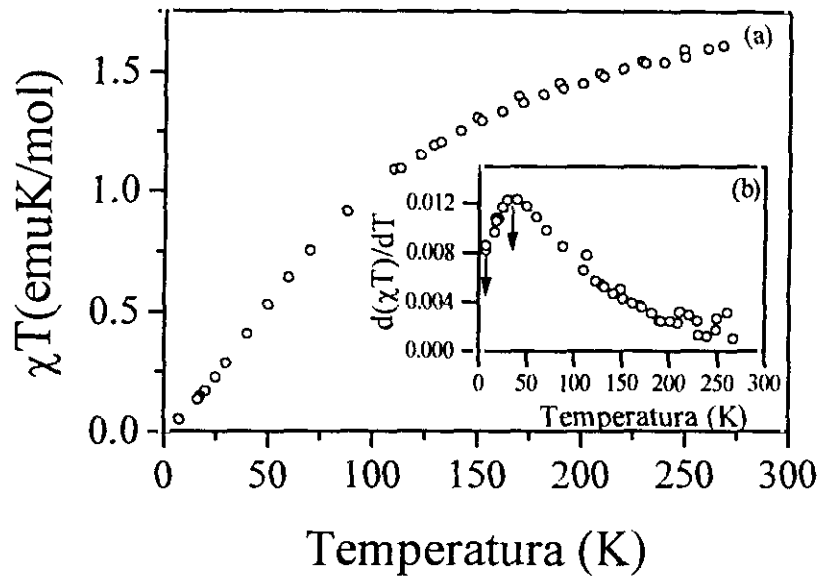


Figura IV.5.- Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la muestra  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  (a) y la derivada de  $\chi T$  frente a la temperatura (b).

Los compuestos de fórmula general  $\text{AM}(\text{XO}_4)_2$ , relacionados con el mineral yavapaíta  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  (9-11), tipo estructural que presentan los compuestos estudiados en esta Memoria, presentan interacciones magnéticas triangulares planas. Todos ellos son compuestos laminares con espaciados interlaminares muy grandes, de aproximadamente  $8\text{\AA}$ , por lo que se pueden aproximar a sistemas magnéticos bidimensionales. Estos sistemas, pueden clasificarse en dos grupos, dependiendo del tipo de triángulo que forman los átomos magnéticos (12-14): equilátero o isósceles (figura IV.6).

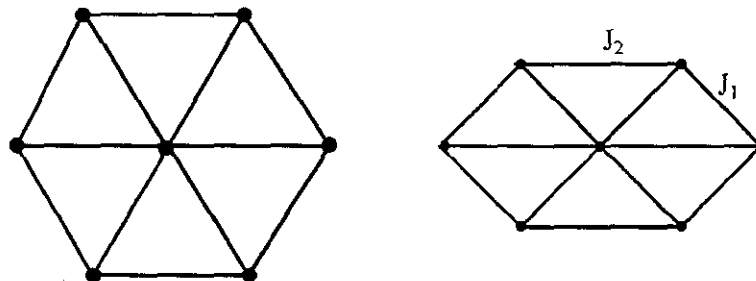
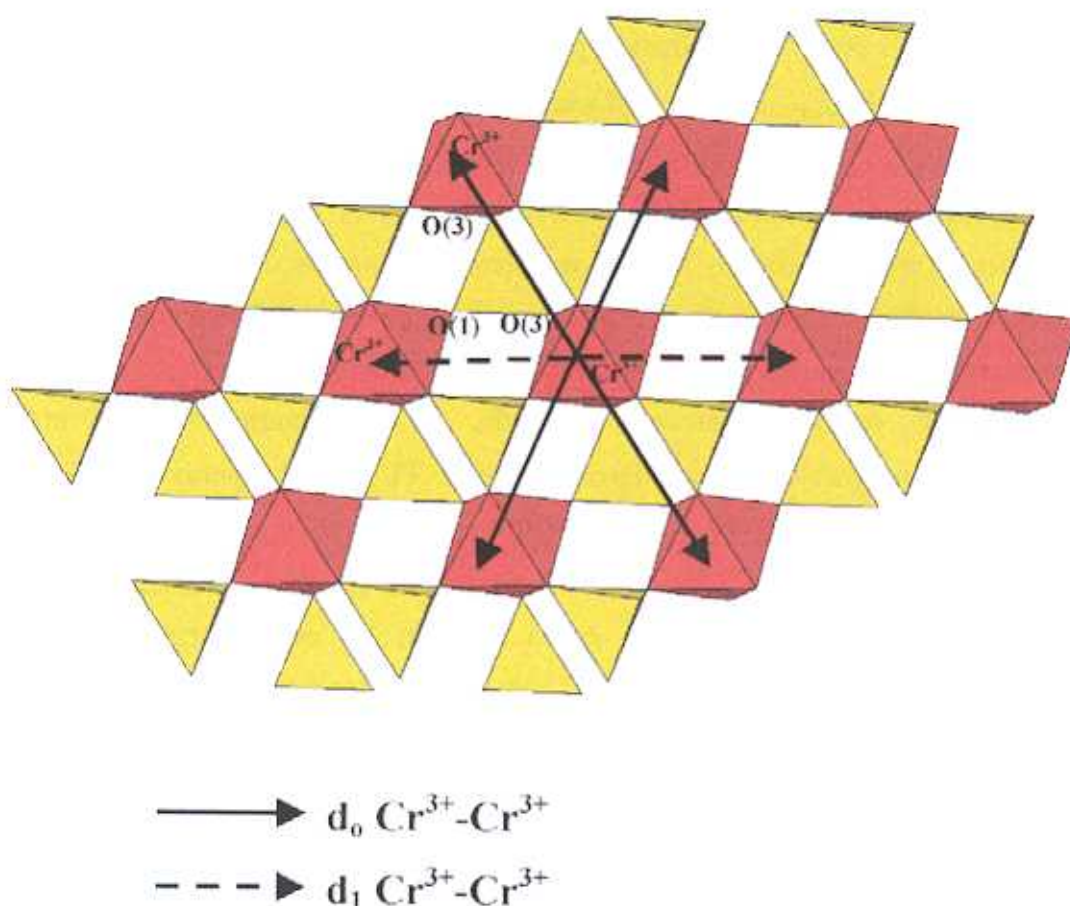


Figura IV.6.- Acoplamiento magnético a) en una red triangular equilátera TE; b) en una red triangular isósceles TI.

Bramwell et al.(12) definen el parámetro  $\Delta$  como el grado de distorsión de la red triangular;  $\Delta = d_{\text{larga}}/d_{\text{corta}} - 1$ . Así cuando  $\Delta = 0$ , nos encontramos ante una red triangular equilátera TE y cuando  $\Delta \neq 0$  se trata de una red triangular isósceles TI. El acoplamiento magnético en las redes triangulares, está caracterizado por dos integrales de intercambio:  $J_1$  para el acoplamiento de los iones magnéticos en los dos lados iguales del triángulo isósceles y  $J_2$  para el acoplamiento entre los cationes magnéticos situados en el lado diferente del dicho triángulo. Si  $J_1 = J_2$  la red triangular TE, es completamente frustrada. En los compuestos que presentan interacciones magnéticas triangulares isósceles TI, es de esperar que  $J_1 \neq J_2$ , sin embargo no se puede saber a priori si  $J_1 < J_2$  ó  $J_1 > J_2$ , ya que su determinación depende de un minucioso estudio de los niveles de energía, distancias, ángulos de enlace y posición de los átomos en la red. En los compuestos  $\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2$ , los átomos involucrados en la interacción magnética, forman un triángulo equilátero TE. Sin embargo, tanto en el compuesto  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ , como en los que nos ocupan, el triángulo definido por los iones paramagnéticos, es isósceles, TI.

En los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$  : Na, K, Rb), cada catión  $\text{Cr}^{3+}$  de un octaedro, debe interactuar con los seis vecinos más próximos dentro del plano **ab** de la estructura, a través de los átomos de oxígeno de los tetraedros  $\text{CrO}_4^{2-}$ , con los cuales comparten vértices (ver figura IV.7). A partir de los datos de difracción de rayos-X, confirmados por difracción de neutrones a 20K, (apartados III.2.1 y III.2.2), hemos encontrado que en la lámina hay dos distancias Cr-Cr más cortas que hemos denominadas  $d_0$  y otra más larga  $d_1$ , (figura IV.7 y tabla IV.2). El camino a través del cual puede tener lugar la interacción es de superintercambio  $\text{Cr}^{3+}-\text{O3}-\text{O3}-\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}-\text{O3}-\text{O1}-\text{Cr}^{3+}$ , como se esquematiza en la figura IV.7. Además hemos calculado el valor de  $\Delta$  a partir de las distancias y encontrado en todos los casos que  $\Delta$  es menor que la unidad (tabla IV.2). Por lo tanto, se trata de una red triangular isósceles, TI. Se observa además que  $\Delta$  disminuye al aumentar el tamaño del catión alcalino situado entre las láminas, es decir, los triángulos se hacen más isósceles.





**Figura IV.7.-** Posibles caminos de interacción magnética en los compuestos  $M^I M^III (\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $M^III$ : Cr, Fe).

**Tabla IV.2.-** Distancias intralaminarias ( $d_0$  y  $d_1$ ) en los compuestos  $M^I \text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ , obtenidas mediante difracción de rayos-X. También se incluyen las distancias medias ( $d_m$ ) y el grado de distorsión triangular ( $\Delta$ ).

Compuesto	$d_0 \text{ Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (Å)	$d_1 \text{ Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (Å)	$\Delta$	$d_m \text{ Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (Å)
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.053(5)	5.476(4)	0.084	5.264
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.083(6)	5.463(4)	0.075	5.273
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.100(3)	5.458(5)	0.070	5.279

Compuesto	$d_{\text{Cr}^{3+}-\text{O3}-\text{O3}-\text{Cr}^{3+}}$ (Å)	$d_{\text{Cr}^{3+}-\text{O3}-\text{O1}-\text{Cr}^{3+}}$ (Å)	$d_m \text{ Cr}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ (Å)
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6.69(4)	6.69(2)	6.69
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6.77(4)	6.69(1)	6.73
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6.78(2)	6.68(3)	6.73

Teniendo en cuenta la bidimensionalidad del sistema, es de esperar que la integral de intercambio media  $J$  en el plano sea mucho mayor que la integral  $J'$  entre las láminas. Debido a que no es posible saber con exactitud los valores de  $J_1$  y  $J_2$  dentro de una lámina, hemos estimado la integral global de intercambio ( $J$ ) en el plano **ab**, analizando el ajuste de los datos experimentales con el modelo de expansiones en serie a altas temperaturas (ESAT). La susceptibilidad se puede ajustar a un polinomio de grado seis en términos de  $J/K_B T$  [1], cuyos coeficientes han sido calculados teniendo en cuenta que el ion  $\text{Cr}^{3+}$  presenta simetría *triangular plana* y por tanto el número de vecinos más próximos es seis. El valor de espín es  $S=3/2$  y el valor de  $C$  para el ion  $\text{Cr}^{3+}$  estimado es de 1.875 emuK/mol (ver apartado II.2.5). La expresión que hemos utilizado es:

$$[1] \chi = C/T(1 - 15(J/K_B T) + 45(J/K_B T)^2 + 148.5(J/K_B T)^3 + 15.625(J/K_B T)^4 - 57.776(J/K_B T)^5 - 1095.79(J/K_B T)^6)$$

Se puede observar (figuras IV.8, IV.9 y IV.10), un buen acuerdo entre los datos experimentales y los obtenidos del ajuste, para los tres compuestos de la serie  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$  : Na, K, Rb). En la tabla IV.3 se recogen los valores de  $J/K_B T$  resultantes de dicho ajuste.

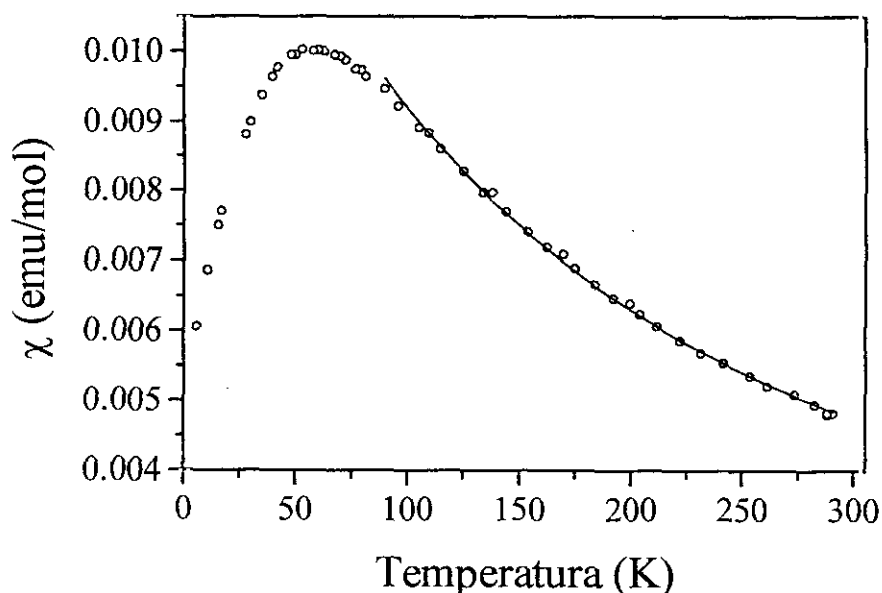
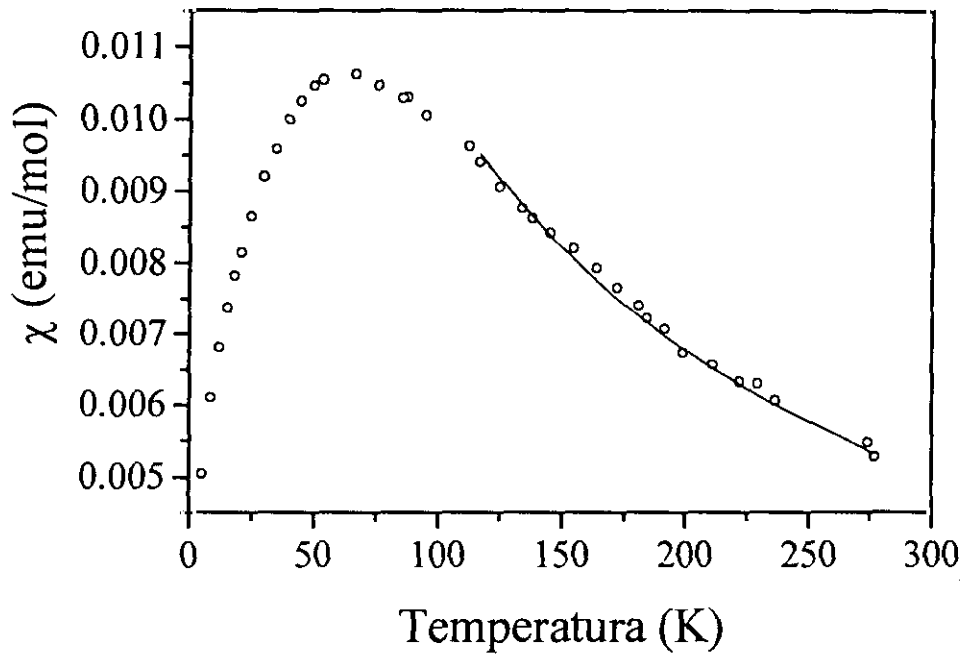
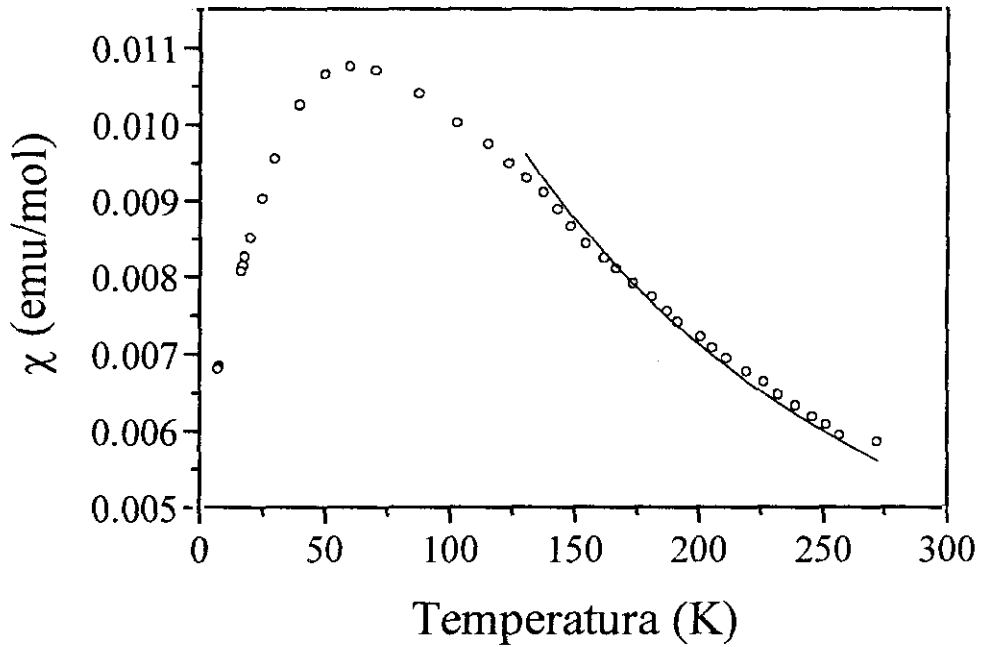


Figura IV.8.- Ajuste ESAT (—) de la susceptibilidad magnética experimental (o) para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ .



**Figura IV.9.-** Ajuste ESAT (—) de la susceptibilidad magnética experimental (o) para el compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ .



**Figura IV.10.-** Ajuste ESAT (—) de la susceptibilidad magnética experimental (o) para el compuesto  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ .

**Tabla IV.3.-** Valores de  $J/K_B T$  obtenidos a partir de ESAT para  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

Compuesto	$J/K_B T(\text{K})$
$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	-6.04
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	-4.81
$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	-3.99

Los valores de  $J/K_B T$  deducidos del ajuste dan cuenta de la integral de intercambio media en el plano **ab**. Como estos valores disminuyen al pasar del compuesto de sodio al de rubidio, esto indica una disminución de la interacción magnética dentro de la lámina. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que las distancias  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  dentro de la lámina aumentan en el mismo sentido. La mayor variación entre las distancias se produce al pasar del compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  a  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  debido a la mayor diferencia de tamaño entre el sodio y el potasio (17), como se indicó en los apartados III.2.1.1 y III.2.2 de esta Memoria. Una variación análoga también se ha observado en otras familias de compuesto  $\text{ACrO}_2$  (A: Li, Na),  $\text{VX}_2$  (X: Cl, Br, I) (2,7, 18-21).

Por tanto, los compuestos estudiados presentan una interacción en la lámina entre 40 y 60K, que son más fuertes en el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  debido a que las distancias  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  dentro de la lámina son menores y por tanto la interacción es más efectiva. A temperaturas próximas a 10K, parecen predominar las interacciones entre las láminas, es decir, además de las interacciones dentro de la lámina tienen lugar interacciones interlaminares que confiere un carácter tridimensional al ordenamiento magnético de los tres compuestos. La temperatura a la que aparece el orden entre las láminas disminuye al pasar del compuesto de sodio al de rubidio, ya que las distancias entre los  $\text{Cr}^{3+}$  situados entre láminas contiguas, aumentan en el mismo sentido y por tanto la interacción es más débil en el compuesto  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ . En las figuras IV.3, IV.4 y IV.5 se observa un desplazamiento del máximo de baja temperatura al aumentar el tamaño del catión alcalino.

Con el fin de estudiar la influencia del campo magnético aplicado en el comportamiento magnético de los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), se ha analizado como varía la magnetización frente al campo a temperaturas inferiores a la que se observa el máximo de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura. En la figura IV.11, se muestra la variación, a 2K, 5K y 10K de la magnetización del compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  en función del campo aplicado y en la figura IV.12 para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K. El comportamiento lineal de la magnetización, es característico tanto de un estado paramagnético como antiferromagnético y muestra la ausencia de pequeñas contribuciones ferromagnéticas a estas temperaturas. Sin embargo en las isothermas se pueden apreciar desviaciones de la linealidad a altos campos, que pueden atribuirse a la aparición de una transición metamagnética. Esta transición parece estar relacionada con el tamaño del catión alcalino situado entre las láminas. Cuanto mayor es éste, mayor es el campo magnético al que ocurre dicha transición. Así a la temperatura de 2K, la transición ocurre a 3.5T y 4T para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  respectivamente, mientras que para el compuesto  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  son necesarios campos superiores a 5T para observar dicha transición a la misma temperatura.

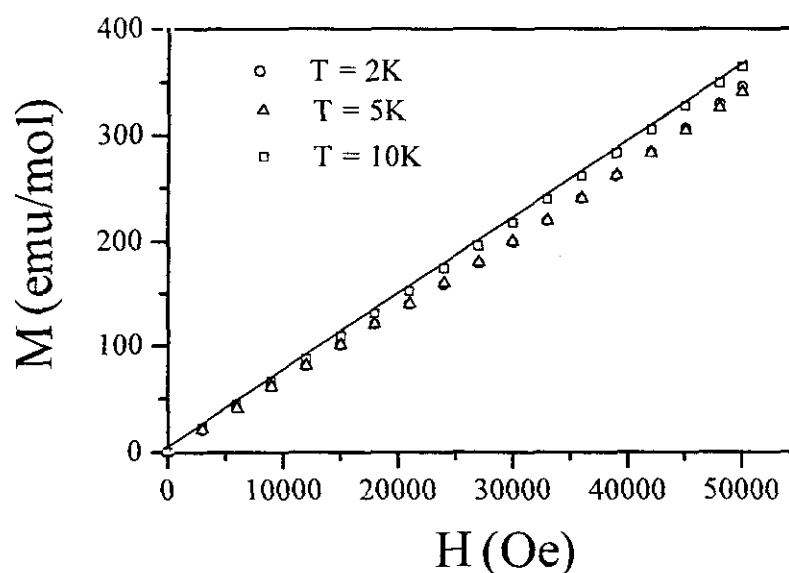


Figura IV.11.- Magnetización frente al campo para el compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K, 5K y 10K.

Para el compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , las medidas de magnetización frente al campo se realizaron a otras dos temperaturas (figura IV.11). En ella se puede apreciar que a la temperatura de 5K, la transición se observa a campos superiores a 5T, mientras que a 10K se observa un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura. Por lo que se descarta influencia del campo magnético en las interacciones magnéticas de estos compuestos, a temperaturas superiores a 10K. A medida que disminuye la temperatura, disminuye el valor del campo al que se observan desviaciones de la linealidad.

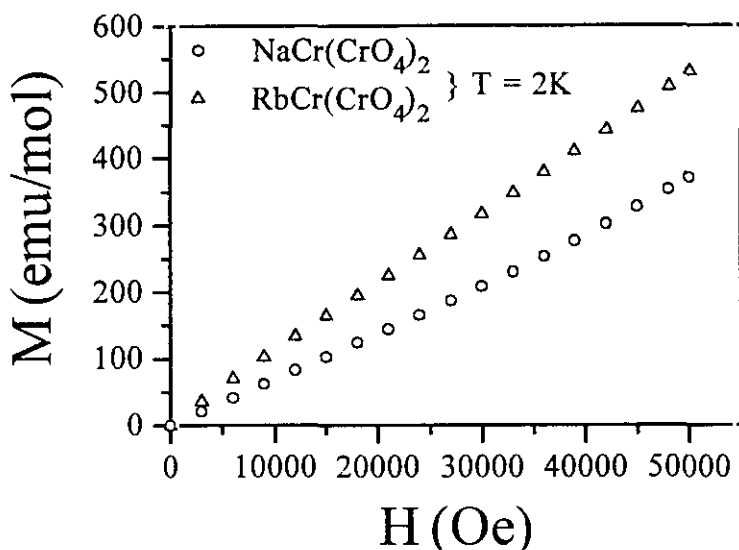


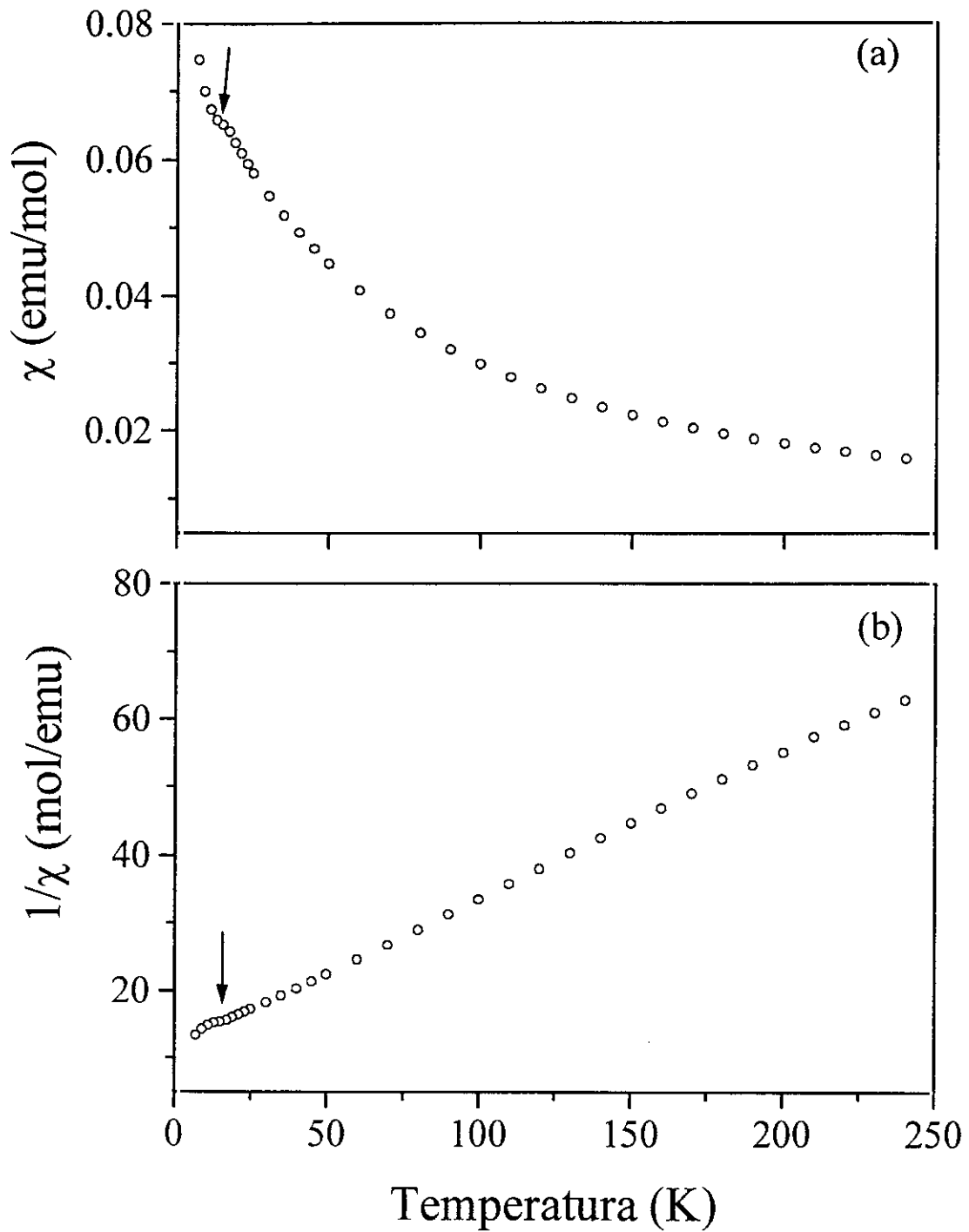
Figura IV.12.- Medidas de magnetización en función del campo para las muestras  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K.

Podemos concluir diciendo que los compuestos  $\text{M}^1\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^1$ : Na, K, Rb) a 2K, presentan desviaciones de la linealidad en las medidas de M vs H, que puede atribuirse a la existencia de una transición metamagnética. Esto no es de extrañar ya que los compuestos que poseen interacciones antiferromagnéticas triangulares planas entre los cationes magnéticos también suelen presentar transiciones de fase al variar el campo (7,8,22-24).

#### IV.2.- Sistema $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K)

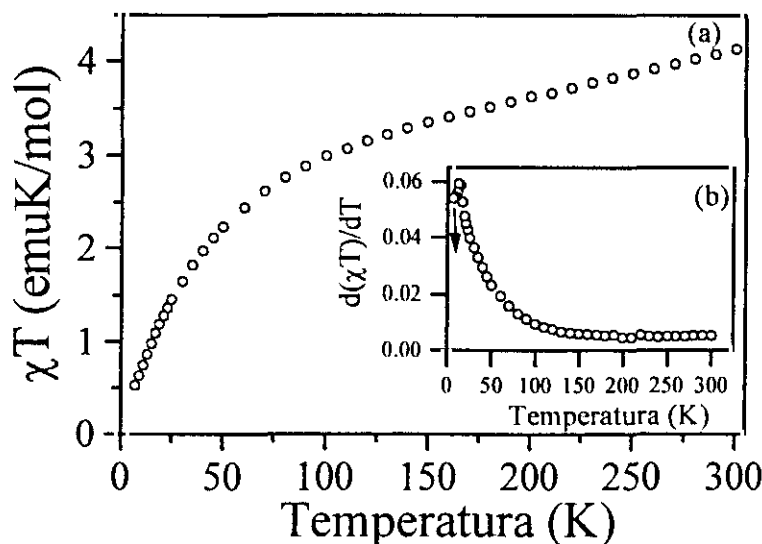
La variación de la susceptibilidad magnética molar y de su inversa con la temperatura para el compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  se muestra en la figura IV.13. Podemos ver que existe un pequeño máximo centrado a 15K, que parece estar enmascarado por el hecho de que la susceptibilidad aumente muy rápidamente con la temperatura para temperaturas próximas a 0K. Este aumento de  $\chi$  puede ser debido a la existencia de una pequeña impureza paramagnética que no se ha detectado mediante técnicas difractivas, o bien a una pequeña componente ferromagnética.

Entre 40K y 250K, la susceptibilidad sigue una ley de Curie-Weiss, con un valor de la constante de Curie de 4.64emuK/mol. El valor de la constante de Weiss de -55.29K y la disminución del valor de  $\chi T$  conforme disminuye la temperatura (figura IV.14a), parece indicar la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  de la estructura. En la derivada de  $\chi T$  respecto de la temperatura (figura IV.14b), sólo se observa un máximo a 15K, a diferencia de lo que ocurría en los compuestos de la familia de cromo en los que se observaban dos máximos. Este máximo se correspondería con el máximo observado a 15K en la representación de  $\chi$  vs T (figura IV.13a). Como se detecta a muy bajas temperaturas, podríamos decir que a 15K, parecen predominar las interacciones interlaminares, es decir, entre láminas contiguas.



**Figura IV.13.-** Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para la muestra  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Las flechas indican la temperatura a la que aparece el máximo.

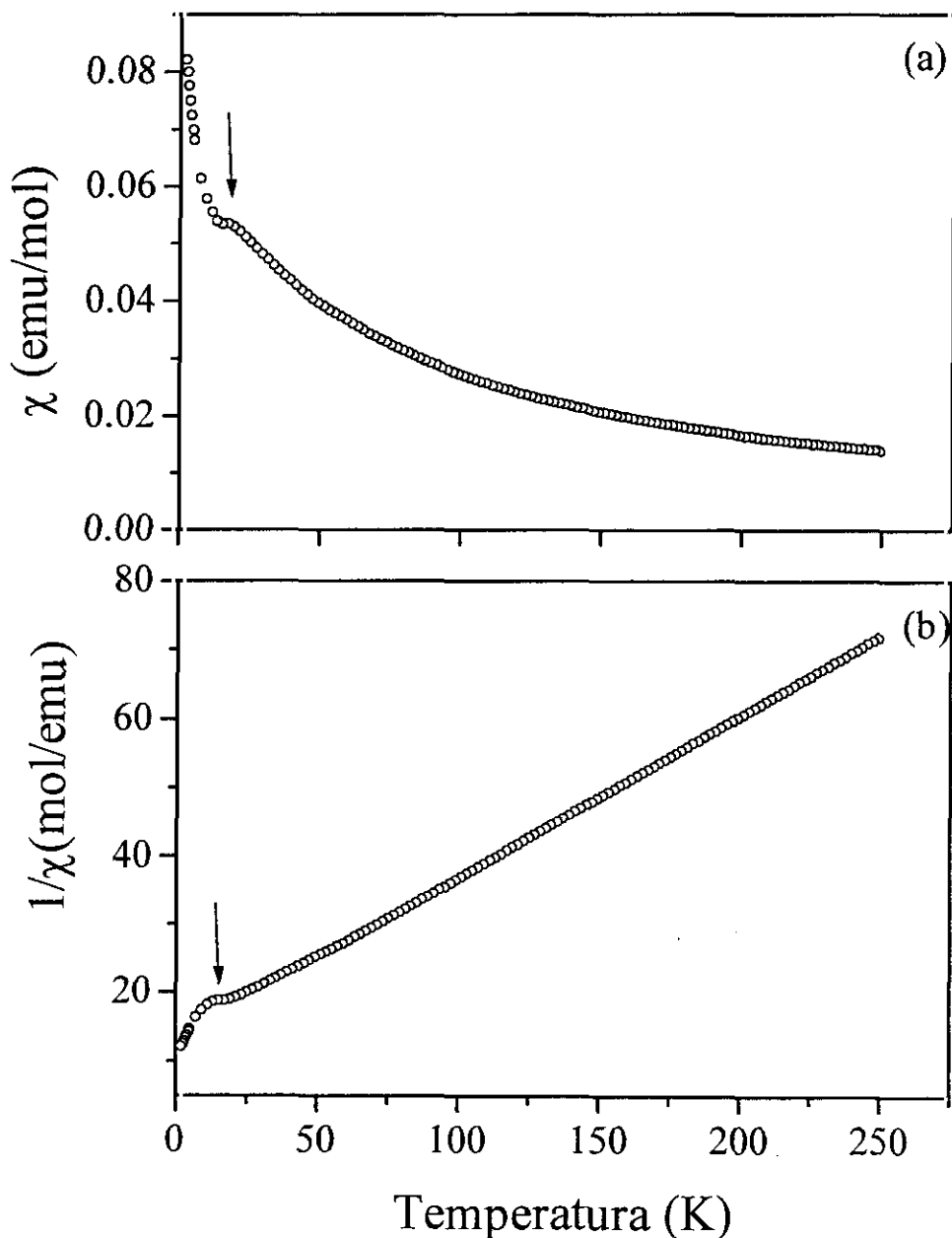




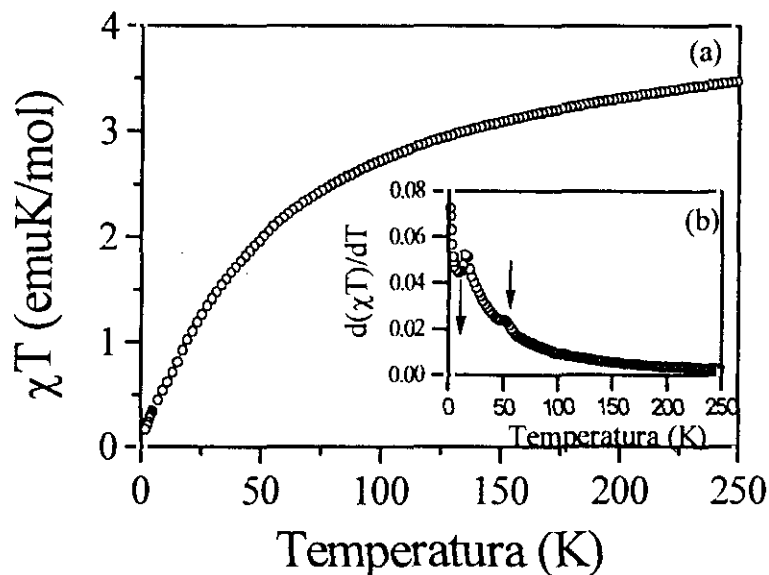
**Figura IV.14.-** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la muestra  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  (a) y la derivada de  $\chi T$  frente a la temperatura (b).

En la figura IV.15a,b se representa para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , la variación de la susceptibilidad magnética y de  $1/\chi$  frente a la temperatura. Podemos observar un máximo estrecho definido a 18K, característico de interacciones tridimensionales en la red, al contrario de lo que ocurría en los compuestos análogos de la serie  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$  : Na, K, Rb). De igual forma que en  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$ , el máximo de la susceptibilidad está solapado con una señal, debida a una posible impureza paramagnética, o bien a interacciones ferromagnéticas en la red. En el rango de temperatura comprendido entre 23K y 250K, la  $\chi$  sigue una ley de Curie-Weiss, con una constante de Curie de 4.27emuK/mol y una constante de Weiss de -57.62K. El valor negativo de esta última confirma la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la estructura. En la figura IV.16 se representa la variación de  $\chi T$  frente a la temperatura, observándose como disminuye progresivamente. Esta disminución puede estar asociada a la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred de los cationes 3d. En la derivada de  $\chi T$  (figura IV.16), podemos observar dos máximos, de igual forma que en los compuestos análogos de cromo  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$  : Na, K, Rb). Uno centrado en 52K que podría estar relacionado con la interacción de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de

una misma lámina. El otro, a menor temperatura, 15.6K, lo asignamos a las interacciones entre las láminas a lo largo del eje  $c$  de la estructura. Siguiendo este razonamiento, el único máximo que se observa en el compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$ , a 15K, si parece ser debido al ordenamiento magnético tridimensional de la estructura.



**Figura IV.15.-** Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para la muestra  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Las flechas indican la temperatura a la que aparece el máximo.



**Figura IV.16.-** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la muestra  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  (a) y la derivada de  $\chi T$  frente a la temperatura (b).

El momento magnético efectivo del  $\text{Fe}^{3+}$  en los compuestos  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  : Na, K) y los valores de C y  $\theta$ , obtenidos del ajuste lineal de  $1/\chi$  frente a la temperatura se muestran en la tabla IV.4. Los valores de  $\mu$ , están en buen acuerdo con el valor teórico del momento magnético del  $\text{Fe}^{3+}$  en alto espín, siendo este valor de  $5.92 \mu_{\text{B}}$ .

**Tabla IV.4.-** Momento magnético experimental, constante de Weiss ( $\theta$ ) y constante de Curie (C) para los compuestos  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  : Na, K).

Compuesto	$\mu$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\theta$ (K)	C(emuK/mol)
$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	6.09	-55.29	4.64
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$	5.85	-57.62	4.27

Estos compuestos, como los estudiados en el apartado IV.1, presentan interacciones magnéticas de triángulo isósceles, TI, ya que hay dos distancias más cortas  $d_0$  y una más larga  $d_1$ . El grado de distorsión de la red triangular  $\Delta$ , es en consecuencia menor que la unidad. Los valores de las distancias entre los cationes magnéticos dentro de una lámina y el valor de  $\Delta$ , para los compuestos  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  se recogen en la tabla IV.5.

**Tabla IV.5.-** Distancias intralaminares ( $d_0$ ,  $d_1$  y  $d_m$ ) y grado de distorsión triangular ( $\Delta$ ) en los compuestos  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K) obtenidas mediante difracción de rayos-X.

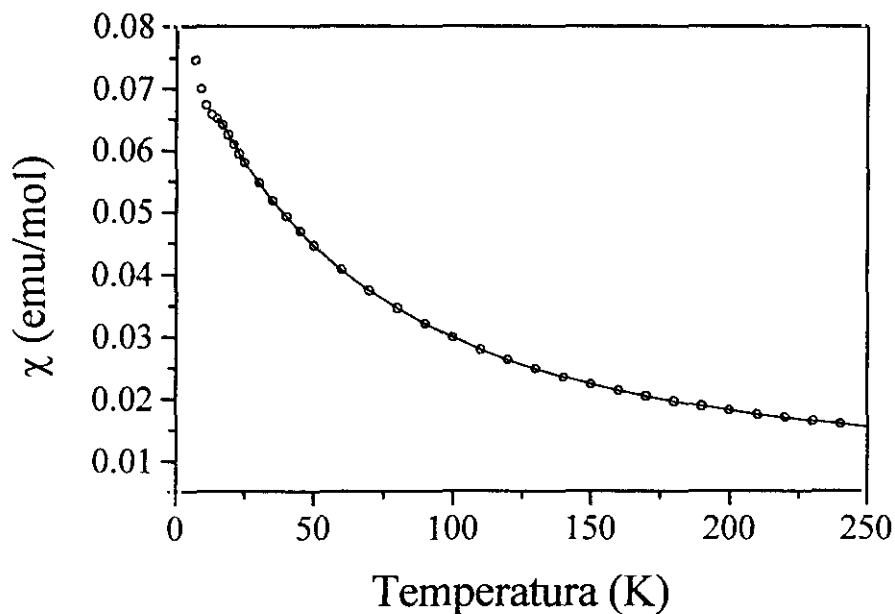
Compuesto	$d_0 \text{ Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (Å)	$d_1 \text{ Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (Å)	$\Delta$	$d_m \text{ Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (Å)
$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	5.090(4)	5.512(5)	0.083	5.301
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$	5.122(5)	5.500(4)	0.074	5.311

Compuesto	$d\text{Fe}^{3+}\text{-O3-O3-Fe}^{3+}$ (Å)	$d\text{Fe}^{3+}\text{-O3-O1-Fe}^{3+}$ (Å)	$d_m\text{Fe}^{3+}\text{-O-O-Fe}^{3+}$ (Å)
$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	6.85(3)	6.75(2)	6.80
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$	6.84(6)	6.74(5)	6.79

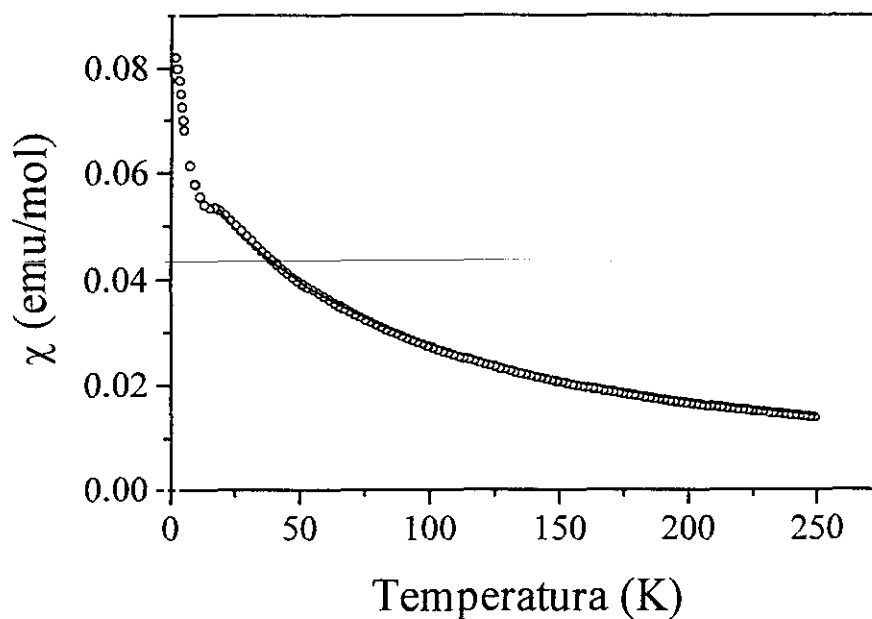
Aunque la representación  $\chi$  vs T en los compuestos  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K), (figuras IV.13 y IV.15) parece sugerir que predominan las interacciones entre láminas contiguas, debido a que estos compuestos poseen una estructura cristalina laminar análoga a la de los compuestos de cromo estudiados en el apartado anterior, cabe esperar que existan también interacciones magnéticas entre los  $\text{Fe}^{3+}$ , situados en una misma lámina. Para determinar la integral de intercambio J en el plano **ab**, se ha aplicado también el modelo (ESAT) suponiendo una interacción triangular plana. El valor de espín para el ion  $\text{Fe}^{3+}$  es  $S=5/2$  y el valor de C es 4.35 emuK/mol. El polinomio de grado seis en  $J/K_{\text{B}}T$  [2], que se ha utilizado es el siguiente:

$$[2]\chi = C/T(1 - 35(J/K_{\text{B}}T) + 221.67(J/K_{\text{B}}T)^2 + 1909.83(J/K_{\text{B}}T)^3 + 6156.92(J/K_{\text{B}}T)^4 - 84395.95(J/K_{\text{B}}T)^5 - 1522626(J/K_{\text{B}}T)^6)$$

Los ajustes realizados se muestran en las figuras IV.17 y IV.18 para los compuestos  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  respectivamente. En la tabla IV.6, se recogen los valores de  $J/K_B T$ , deducidos de los ajustes.



**Figura IV.17.-** Ajuste ESAT (—) de la susceptibilidad magnética experimental (o) para el compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$ .



**Figura IV.18.-** Ajuste ESAT (—) de la susceptibilidad magnética experimental (o) para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

**Tabla IV.6-** Valores de  $J/K_B T$  obtenidos a partir de ESAT para  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K).

Compuesto	$J/K_B T(\text{K})$
$\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$	-1.19
$\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$	-1.48

Se observa que los valores de  $J/K_B T$  obtenidos para los compuestos  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , son más pequeños que los deducidos para los compuesto de sodio y potasio de la serie de cromo. Esto podría deberse, de una parte a que las distancias entre los átomos  $\text{Fe}^{3+}$  de una misma lámina, (tabla IV.5) son mayores que las distancias entre los átomos de  $\text{Cr}^{3+}$  (tabla IV.3) cuando se comparan los compuestos para un mismo catión alcalino. No obstante, los valores de  $J/K_B T$  obtenidos en estos compuestos están en buen acuerdo con los deducidos por Bramwell et al. para el compuesto  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  (12). Por otra parte, como ya hemos indicado, en los compuestos  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  parecen predominar las interacciones 3D, ya que el máximo de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura en estos compuestos es mucho más estrecho que en los compuestos de cromo respecto a los de hierro. Esto influiría por tanto en que los valores de  $J/K_B T$  sean más pequeños ya que las interacciones entre láminas son más fuertes en los compuestos de hierro.

Para comprobar la posible existencia de componentes ferromagnéticas que podrían ser responsables del aumento rápido de  $\chi$  vs T a muy bajas temperaturas (figuras IV.13 y IV.15), se realizaron medidas de la magnetización frente al campo de los compuestos  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

En la figura IV.19, se muestra la variación de la magnetización frente al campo a 25K, 10K, 5K y 2K para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . A las temperaturas más altas no se observan desviaciones de la linealidad. Sin embargo, a la temperatura de 2K se aprecia una pequeña curvatura en torno a 3T. Para visualizar

mejor este efecto, en la figura IV.20 se ha representado la variación de la magnetización frente al campo aplicado a 2K para  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Esta pequeña curvatura a bajos campos puede atribuirse a una segunda fase minoritaria ferromagnética, o bien a que la estructura magnética a baja temperatura presente un pequeño desalineamiento de los espines. Esta posibilidad se tuvo en cuenta, en la resolución de la estructura magnética mediante difracción de neutrones, como se verá en el apartado IV.4.

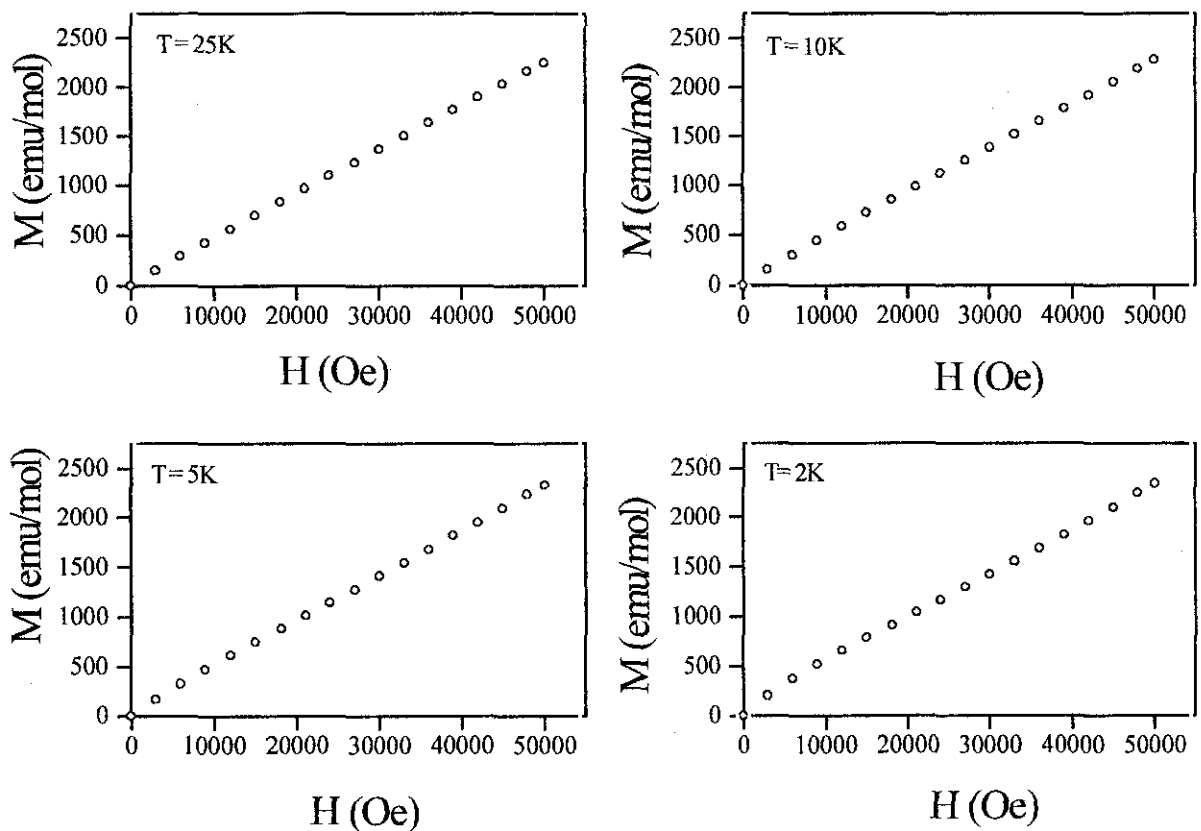
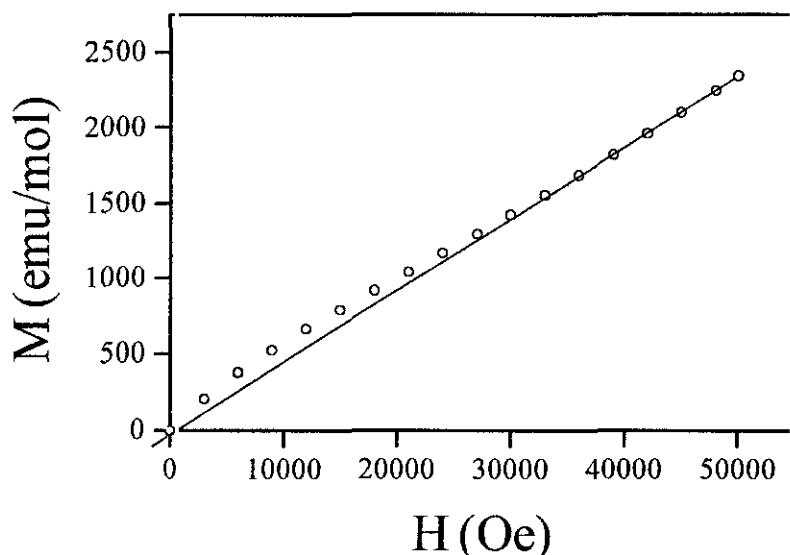
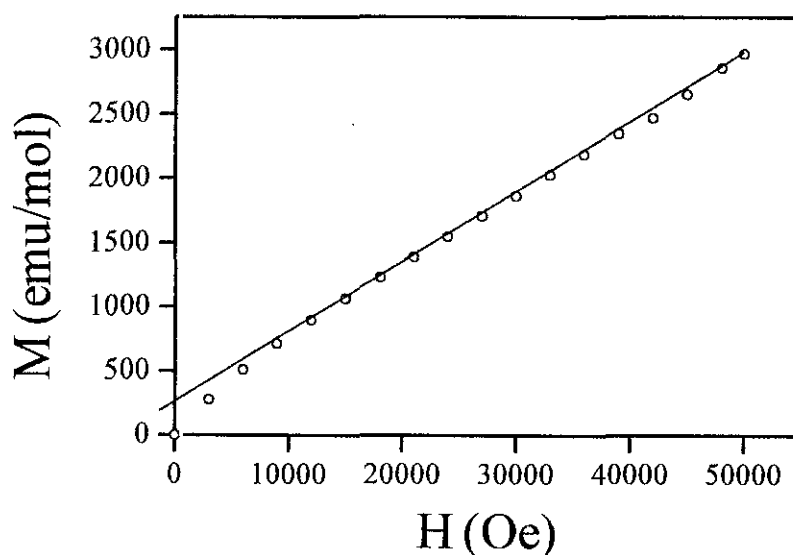


Figura IV.19.- Magnetización frente al campo para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K, 5K, 10K y 25K.



**Figura IV.20.-** Magnetización frente al campo para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K.

Teniendo en cuenta que la falta de linealidad en las representaciones de  $M$  vs  $H$  del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  ocurrían a 2K, las medidas de  $M$  vs  $H$  del compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  (figura IV.21), se realizaron también a la temperatura más baja. También se observan desviaciones de la linealidad en torno a 0.5T. Este comportamiento, de igual forma que en el caso del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , podría ser debido a la existencia de una pequeña impureza ferromagnética o a un pequeño desalineamiento de los espines.



**Figura IV.21.-** Magnetización frente al campo para el compuesto  $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$  a 2K.



### IV.3.-Disoluciones sólidas $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$ ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

Es bien conocido al introducir impurezas en materiales antiferromagnéticos con frustración geométrica inherente, como redes triangulares, Kagomé o celdas tetraédricas (25-31) se puede originar *vidrios de espín* (32,33). Los denominados *vidrios de espín*, son sistemas magnéticamente desordenados por debajo de una cierta temperatura. La existencia de frustración es una condición necesaria pero no suficiente para generar vidrios de espín. Algunos autores (34) sostienen que además de sistemas frustrados y desorden deben coexistir interacciones ferro y antiferromagnéticas en la red. Otros sin embargo, defienden que la coexistencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas no es necesaria (35).

En este sentido, se han preparado dos tipos de disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Las primeras se prepararon intentando crear un desorden en la red magnética que pudiera originar un vidrio de espín sin coexistencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas, ya que el  $\text{Ga}^{3+}$ , es un catión diamagnético. Las segundas sin embargo se prepararon pensando en la posibilidad de que coexistieran en la red interacciones ferro y antiferromagnéticas. Pues según las reglas de Goodenough (36-38), las interacciones magnéticas de superintercambio a través del oxígeno,  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$  ( $d^3\text{-}d^3$ ) son antiferromagnéticas (solapamiento de dos orbitales vacíos), las interacciones  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  ( $d^5\text{-}d^5$ ) son antiferromagnéticas (solapamiento de dos orbitales llenos) y  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  ( $d^3\text{-}d^5$ ) son ferromagnéticas (solapamiento de un orbital vacío y uno lleno).

#### IV.3.1.- Sistema $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$ ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ )

En la figura IV.22 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) en función de la temperatura. Vemos que el máximo de la susceptibilidad que se observaba en el compuesto de partida  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , entre 40 y 60K, va desapareciendo a medida que

aumenta el contenido de galio en la disolución. Para la muestra con  $x=0.05$ , todavía se puede observar el máximo indicativo de interacciones antiferromagnéticas que se observaba en  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , pero la temperatura a la que se observa es ahora de 33K, inferior a la encontrada en el material sin dopar. Para contenidos en galio superiores a 0.15, se aprecia que el máximo va desapareciendo progresivamente. También se observa un aumento de la susceptibilidad a medida que disminuye la temperatura, lo sugiere la existencia de una contribución ferromagnética en la red.

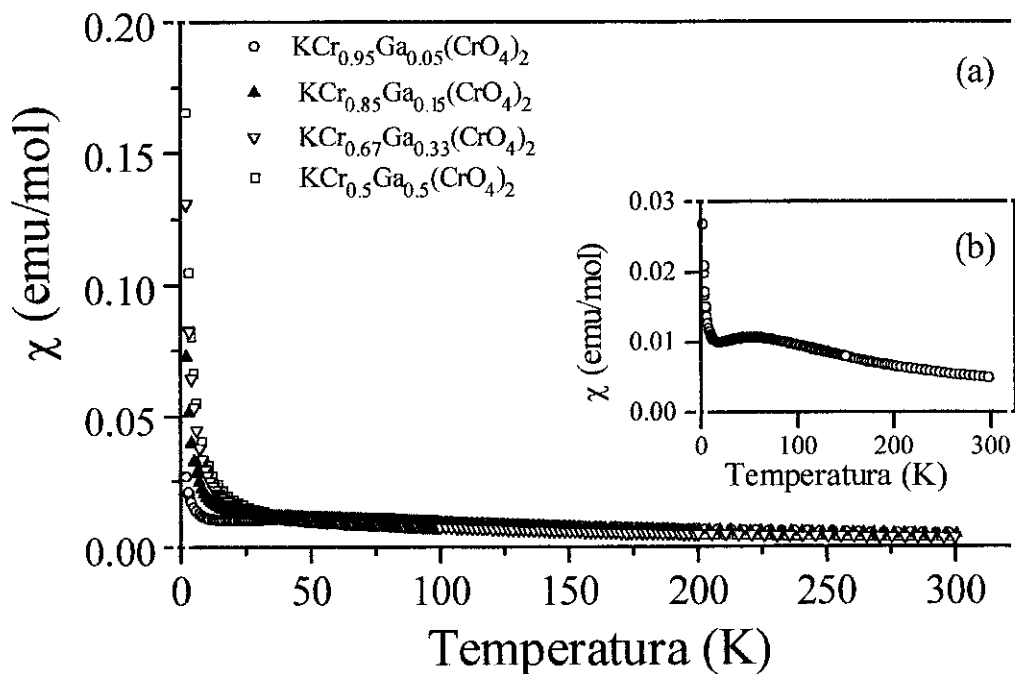
De los datos del ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura (figura IV.23) se han obtenido los valores de las constante de Curie y Weiss, que se recogen en la tabla IV.7. En la misma tabla se muestran los valores del momento magnético y temperatura de Weiss. Además se recogen en la misma tabla, la temperatura a la que aparece el máximo ( $T_{\text{máx}}$ ) para los compuestos  $\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y la temperatura a la cual la susceptibilidad empieza a aumentar bruscamente ( $T_{\chi_{\text{máx}}}$ ) para los demás miembros de la disolución sólida.

Los valores de la constante de Curie son bastante próximos a los que correspondería en una situación de iones libres. La constante de Curie se estimó aplicando la expresión [3], donde  $x$  es el contenido en galio del compuesto y las constantes de Curie  $C_{\text{Cr}^{3+}}$  y  $C_{\text{Ga}^{3+}}$  para estos iones .

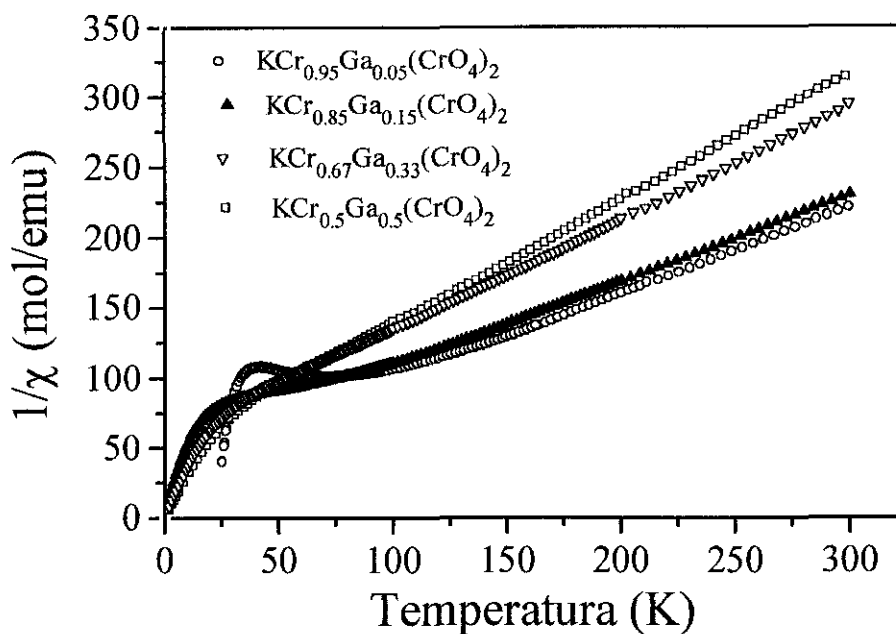
$$[3] \quad C_{\text{cal}} = (1-x)C_{\text{Cr}^{3+}} + xC_{\text{Ga}^{3+}}$$

El aumento de los valores de la susceptibilidad, la desaparición del máximo de la susceptibilidad y el aumento de los valores de la constante de Weiss, a medida que aumenta el contenido en galio, ponen de manifiesto que la componente ferromagnética es más acusada a medida que aumenta el grado de sustitución  $x$ . Esta interpretación se confirma a partir de la representación del producto  $\chi T$  frente a la temperatura para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) (figura IV.24). Podemos ver que por debajo de 150K se produce una disminución en los valores de  $\chi T$ , lo que indica la existencia de interacciones antiferromagnéticas. A temperaturas inferiores a 10 K la disminución se atenúa, indicando interacciones ferromagnéticas.

Se observa que este efecto es más pronunciado al aumentar el contenido en galio. Cabe destacar que para  $x=0.5$ , el producto  $\chi T$  se mantiene prácticamente constante para temperaturas inferiores a 10 K. La presencia de galio distribuido desordenadamente en la subred de los iones paramagnéticos, debilita las interacciones antiferromagnéticas que presentaba el compuesto de partida  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ . Este hecho explica la disminución en los valores de la temperatura a la que aparece el máximo, hasta su completa desaparición al aumentar el contenido de galio. Si en el compuesto inicial,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ , el camino a través del cual tiene lugar la interacción magnética en la lámina era ya complejo ( $\text{Cr}^{3+}-\text{O}_3-\text{O}_3-\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}_3-\text{O}_1-\text{Cr}^{3+}$ ), en el caso de las muestras dopadas con galio en algunas posiciones de la red este camino se complica aún más ( $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{Ga}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ ). La sustitución de cromo por distintas cantidades de galio origina un aumento en las distancias  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  entre las que tiene lugar el superintercambio.



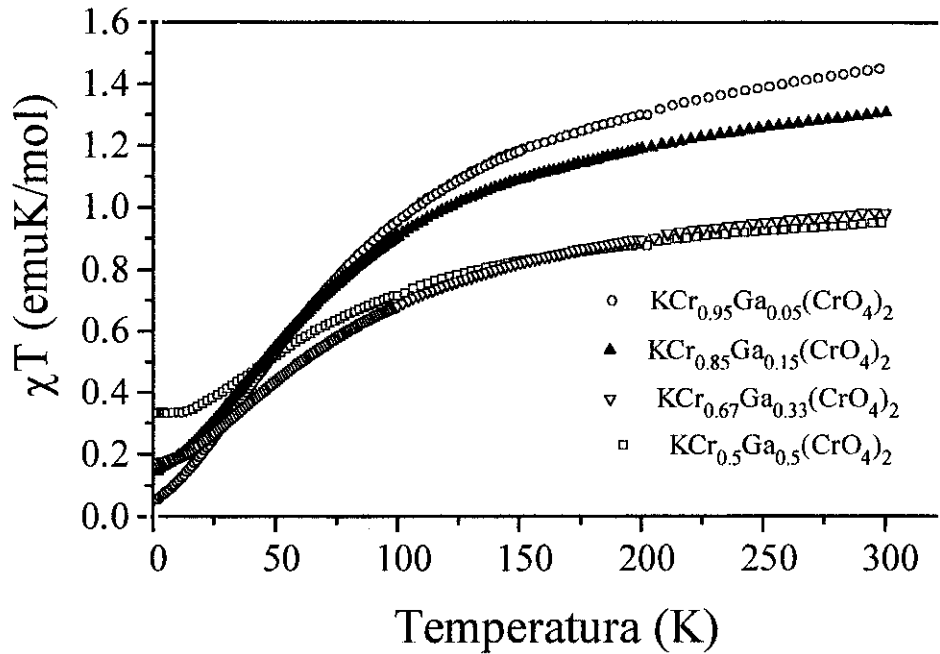
**Figura IV.22.-** (a) Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC con la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ). Los experimentos realizados a FC y ZFC dan los mismos valores de  $\chi(T)$ . La figura (b) muestra la variación de  $\chi$  frente a T de la fase  $\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$ .



**Figura IV.23.-** Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ).

**Tabla IV.7.-** Valores de las constantes de Curie observadas y calculadas, constante de Weis, momento magnético,  $T_{\chi_{\text{máx}}}$  y  $T_{\text{máx}}$  para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ).

Compuesto	$C_{\text{exp}}(\text{emuK/mol})$	$C_{\text{cal}}(\text{emuK/mol})$	$\theta$ (K)	$\mu(\mu_B)$	$T_{\text{máx}}$ (K)	$T_{\chi_{\text{máx}}}$ (K)
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	2.15	1.875	-133.17	4.15	60	—
$\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$	1.88	1.781	-89.5	3.90	50	—
$\text{KCr}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}(\text{CrO}_4)_2$	1.63	1.594	-74.3	3.63	—	42
$\text{KCr}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}(\text{CrO}_4)_2$	1.26	1.312	-67.6	3.12	—	40
$\text{KCr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	1.14	0.937	-58.6	3.02	—	33

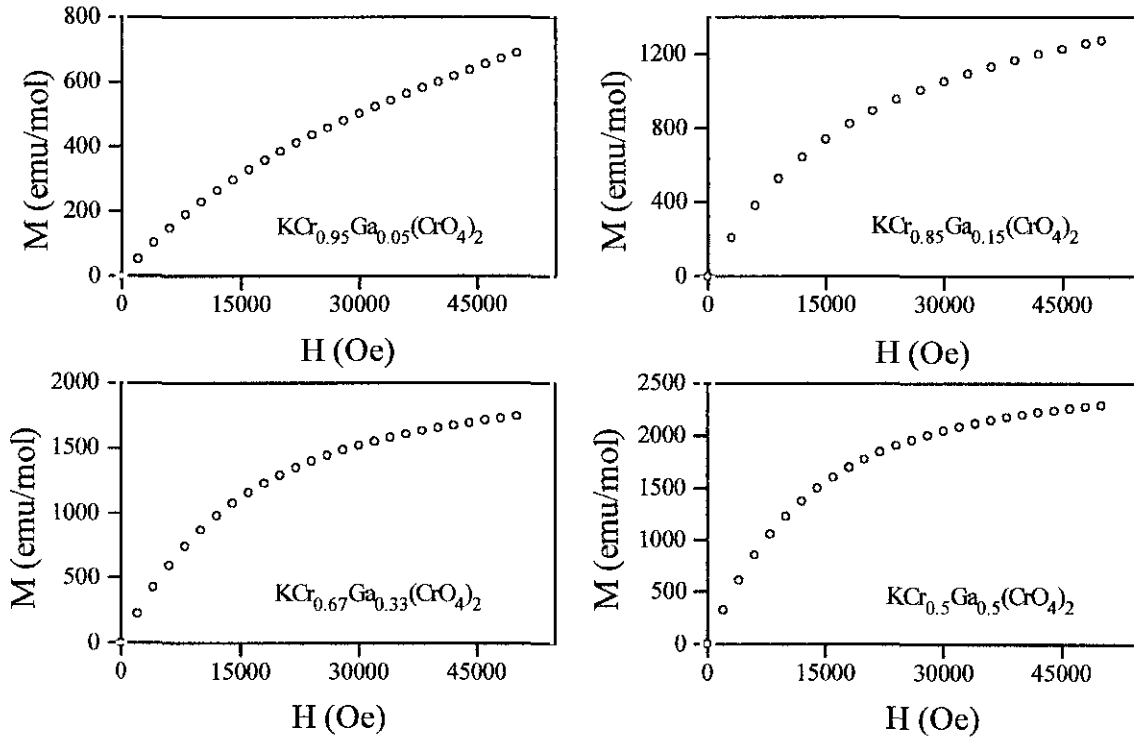


**Figura IV.24.-** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ).

Para comprobar la existencia de interacciones ferromagnéticas a baja temperatura, se midió la variación de la magnetización frente al campo magnético aplicado, a 2K, para todas las muestras de la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ), como se muestra en la figura IV.25. En las curvas de imanación se puede apreciar la tendencia a la saturación que presentan los materiales al aumentar el valor del campo aplicado, lo que indica la existencia de una componente ferromagnética. También podemos observar que al aumentar el contenido en galio la magnetización tiende a la saturación a campos menores. En el caso del compuesto con menor contenido en galio, la saturación se debe producir a campos muy superiores a 5T. En la tabla IV.8 se recogen los valores experimentales de los momentos magnéticos efectivos ( $M$ ) de cada miembro de la disolución. Estos valores se han obtenido de la extrapolación de la magnetización a altos campos mediante el ajuste de los datos  $M(H)$  con la ecuación [11] descrita en el apartado II.5.

$$[11] n_B = (M/N_A \cdot \mu_B) \cdot \sigma = (M/5585) \cdot \sigma$$

donde  $n_B$  es el número de magnetones de Bohr por fórmula,  $M$  la masa molecular del compuesto,  $N_A$  el número de Avogadro,  $\sigma$  la magnetización en emu/gr y  $\mu_B$  el valor del magnetón de Bohr.



**Figura IV.25.-** Magnetización frente al campo para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) a  $2\text{K}$ .

**Tabla IV.8.-** Momento magnético efectivo para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ).

Compuesto	$M$ ( $\mu_B$ )
$\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$	0.045
$\text{KCr}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}(\text{CrO}_4)_2$	0.141
$\text{KCr}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}(\text{CrO}_4)_2$	0.226
$\text{KCr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	0.316

Los valores de  $M$  (tabla IV.8) aumentan conforme aumenta el contenido en galio, es decir la contribución ferromagnética es la mayor de todas en el compuesto  $\text{KCr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$ . Sin embargo, estos valores son relativamente bajos si los comparamos con el contenido de cromo de los compuestos, ya que si todo el cromo estuviese ordenado ferromagnéticamente el valor de  $M$  sería  $2.85\mu_B$ ,  $2.55\mu_B$ ,  $2.01\mu_B$  y  $1.5\mu_B$  para  $\text{KCr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$ , respectivamente.

Una de las características más destacadas de los vidrios de espín, es que presentan un comportamiento magnético diferente cuando las medidas de susceptibilidad se realizan enfriando la muestra en presencia de campo (FC) y si las medidas se llevan a cabo enfriando en ausencia de campo (ZFC). Las medidas realizadas en los compuestos para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ), a FC y ZFC son iguales (figura IV.22), por lo que se puede descartar un comportamiento de vidrio de espín en estos compuestos. Por lo tanto, en nuestro caso no es suficiente la existencia de desorden en la subred de los cationes magnéticos para producir fenómenos como vidrios de espín.

La presencia de la componente ferromagnética en las disoluciones puede ser debida a complejos ordenamientos magnéticos que pueden adoptar este tipo de compuestos (13,14), de manera que la sustitución de una de las posiciones de los iones  $\text{Cr}^{3+}$ , por un catión diamagnético haga que la suma de los momentos magnéticos no sea nula.

#### IV.3.2.- Sistema $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

En la figura IV.26 se ha representado la variación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura y en la figura IV.27 su inversa para todos los miembros de la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Puede observarse que los tres compuestos siguen una ley de Curie-Weiss entre 50 y 300K. A temperaturas inferiores de 57K para  $\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$ , 50K en el caso de  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$  y 45K en el de  $\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$ , (figura IV.26) la

susceptibilidad aumenta bruscamente al disminuir la temperatura, lo que es característico de un comportamiento ferromagnético. Considerando que cada miembro de la disolución sólida presenta dos cationes paramagnéticos,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , situados en los octaedros de la estructura, la constante de Curie sería la suma de las constantes individuales de cada uno de los cationes paramagnéticos presentes. En la tabla IV.9 se recogen los valores de  $C$  y  $\theta$  obtenidas del ajuste lineal de los datos de  $1/\chi$  frente a la temperatura, la constante de Curie obtenida según la expresión [4], el valor del momento magnético y la temperatura a la que la susceptibilidad aumenta bruscamente ( $T_{\chi_{\text{máx}}}$ ) para todos los miembros de la disolución  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). La expresión [4] es:

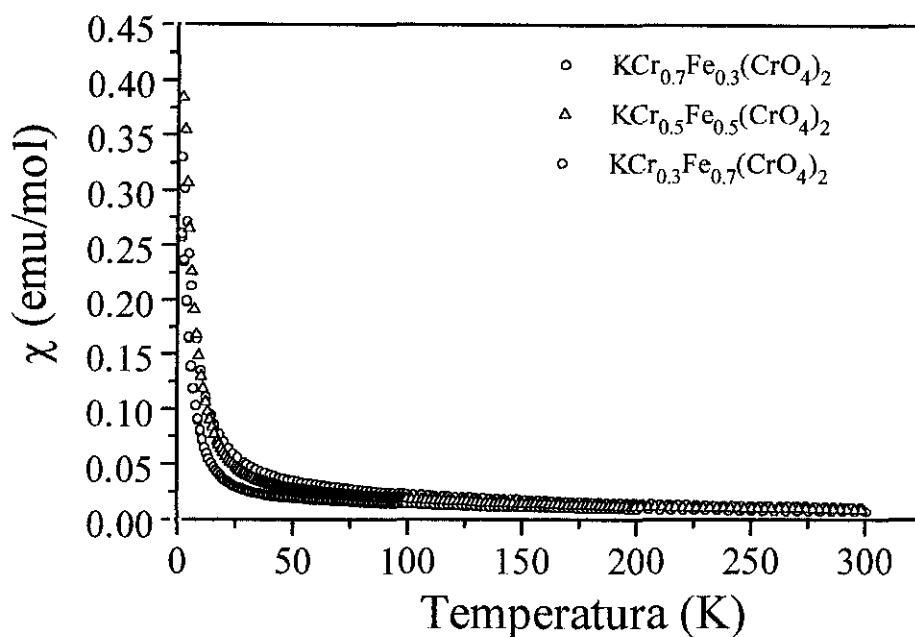
$$[4] \quad C_{\text{cal}} = (1-x)C_{\text{Cr}^{3+}} + xC_{\text{Fe}^{3+}}$$

donde  $x$  representa el contenido de hierro de la disolución sólida y  $C_{\text{Cr}^{3+}}$  y  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  las constantes de Curie para estos iones.

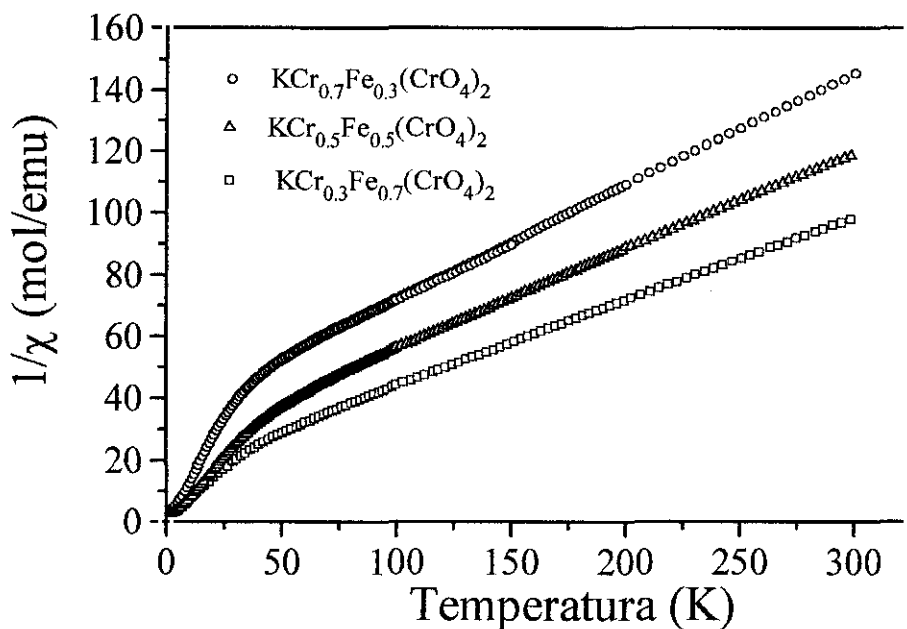
**Tabla IV.9.-** Valores de las constantes de Curie observada y calculada, constante de Weis, momento magnético y  $T_{\chi_{\text{máx}}}$  para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

Compuesto	$C_{\text{exp}}$ (emuK/mol)	$\theta$ (K)	$C_{\text{cal}}$ (emuK/mol)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$T_{\chi_{\text{máx}}}$ (K)
$\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$	2.77	-102.40	2.626	4.67	57
$\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	3.18	-94.69	3.127	5.0	50
$\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$	3.76	-69.72	3.629	5.49	45





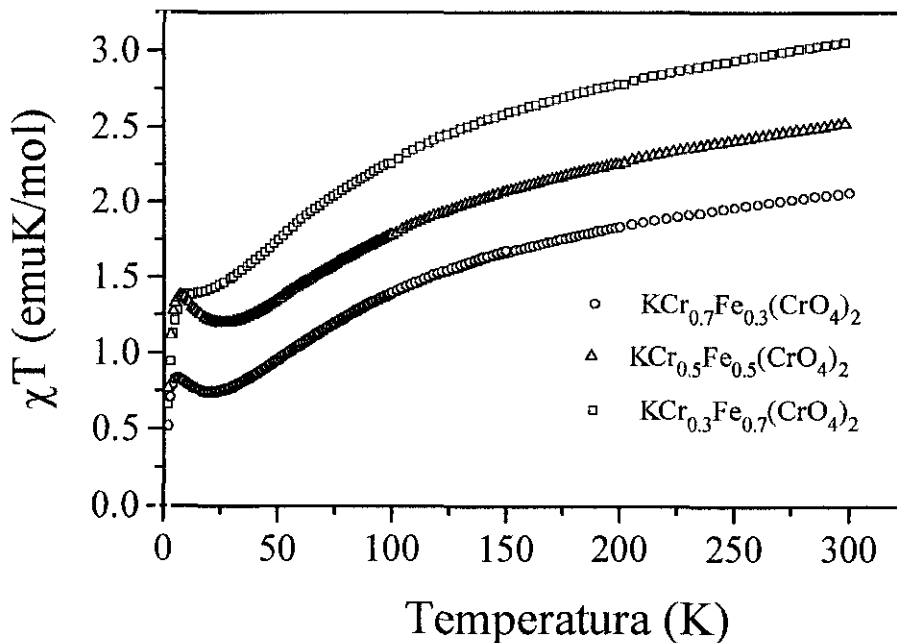
**Figura IV.26.-** Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC con la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Los experimentos realizados a FC y ZFC dan los mismos valores de  $\chi(T)$ .



**Figura IV.27.-** Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

Al igual que en la serie  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ), el aumento en los valores de la susceptibilidad y la disminución de los valores negativos de la constante de Weiss indicaría la existencia de una contribución ferromagnética que se hace más importante al aumentar el contenido de hierro.

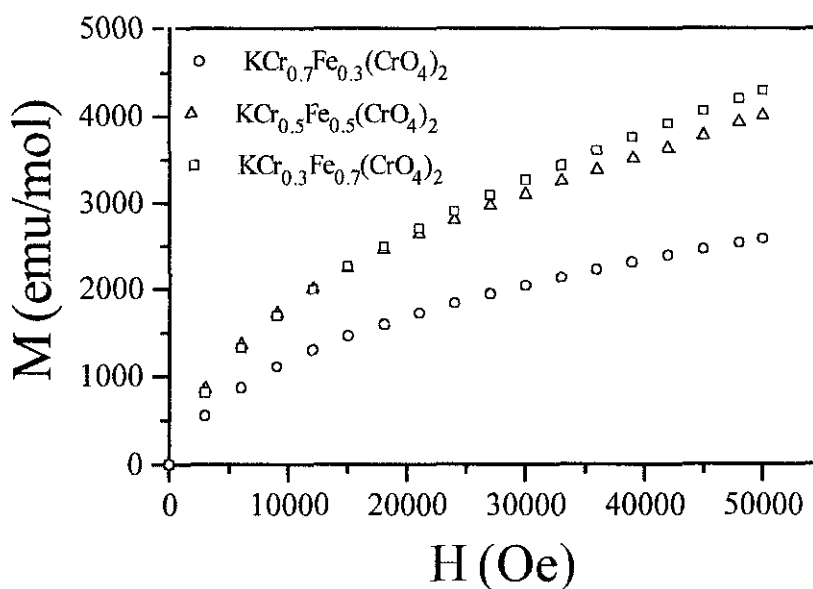
En la variación de  $\chi T$  vs  $T$  (figura IV.28), se observa en los tres casos una disminución de los valores de  $\chi T$  al disminuir la temperatura. Por debajo de 100K, la disminución se hace más acusada lo que podría deberse a interacciones antiferromagnéticas de corto alcance. Por debajo de 25K, el producto  $\chi T$  experimenta un aumento al disminuir la temperatura que indica la existencia de una componente ferromagnética. El producto  $\chi T$  disminuye muy bruscamente a temperaturas próximas a 0K indicando interacciones antiferromagnéticas. El comportamiento observado en su conjunto, sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas que compiten entre sí debido a la presencia simultánea de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura.



**Figura IV.28.-** Variación  $\chi T$  en función de la temperatura para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

De igual forma que en los compuestos de la disolución de galio, las medidas realizadas en  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), enfriando la muestra en presencia de campo (FC) y en ausencia del mismo (ZFC), conducen a los mismos datos, por lo que en este caso también se puede descartar una fenomenología asociada a estados de vidrios de espín (figura IV.26).

Para confirmar la existencia de interacciones ferromagnéticas se realizaron medidas de magnetización frente al campo, para los tres compuestos a 2K (figura IV.29). Se puede observar que cuando la intensidad del campo es de 3.6T para el compuesto  $\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$ , 4.2T para  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$  y 5T para  $\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$  el sistema está próximo a la saturación. El momento magnético se ha obtenido a partir de los valores máximos de campo (M) y aplicando la ecuación [11] del apartado II.5, para ajustar los datos  $M(H)$  (tabla IV.10).

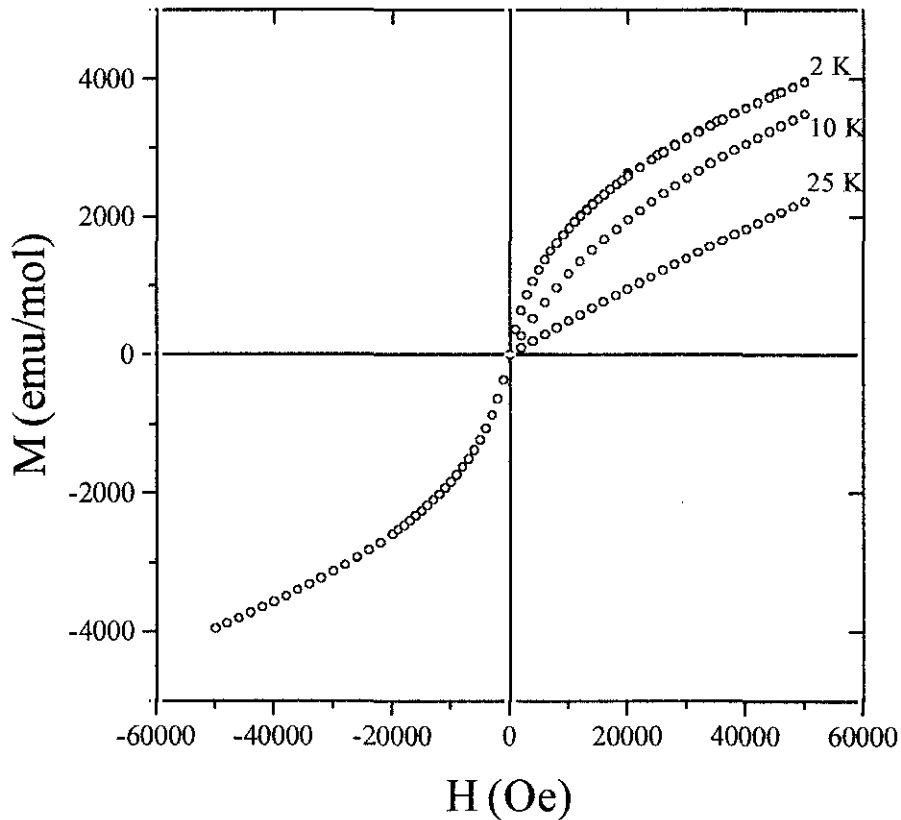


**Figura IV.29.-** Magnetización frente al campo para la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) a 2K.

Tabla IV.10.- Momento magnético M para  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

Compuesto	M( $\mu_B$ )
$\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$	0.23
$\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$	0.31
$\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$	0.32

El valor de M aumenta al hacerlo el contenido de hierro, destacando los valores tan próximos que se obtienen para las dos muestras con mayor contenido de x,  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CrO}_4)_2$ . Como ocurría en la disolución sólida estudiada en el apartado anterior, en todos los casos el momento M es menor que el esperado para la relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ . El valor de M sería  $3.6\mu_B$ ,  $2.5\mu_B$  y  $4.4\mu_B$  para  $\text{KCr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$ , respectivamente.

Figura IV.30.- Magnetización frente al campo para  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$  a 2, 10 y 25K.

La muestra  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$ , se midió a diferentes temperaturas (figura IV.30), pudiéndose observar como el sistema está próximo a la saturación a campos mayores al aumentar la temperatura. A 25K, es decir, por debajo de la temperatura de orden, no se aprecian desviaciones de la linealidad y no se observa por lo tanto, contribución ferromagnética.

En el caso de los tres compuestos de la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), la componente ferromagnética puede interpretarse bien debido a un desalineamiento de los espines en la subred de los cationes paramagnéticos (canting) o bien a un comportamiento ferrimagnético de estos materiales. Esto puede ser originado por el diferente momento magnético del hierro y el cromo, de forma que la suma de los momentos magnéticos de los espines da lugar a un momento resultante no nulo. No obstante, esto se discutirá más ampliamente en el apartado siguiente IV.5, a partir de la estructura magnética del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

#### **IV. 4.- Estructura magnética de los compuestos $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) y $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$**

##### **IV. 4.1- $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb)**

Los estudios mediante difracción de neutrones en un rango de temperaturas comprendido entre 35 y 1.5K para los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb), confirman los resultados de susceptibilidad magnética comentados anteriormente. En las figuras IV. 31 y IV. 32, se representan los diagramas de difracción de neutrones a diferentes temperaturas para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  respectivamente. En todos los casos se puede apreciar como por encima de 20K los diagramas de difracción sólo presentan máximos pertenecientes a la estructura cristalina, lo que indica que el máximo observado en la representación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura centrado a 40 K (figura IV.2a) corresponde a interacciones magnéticas de baja dimensionalidad.

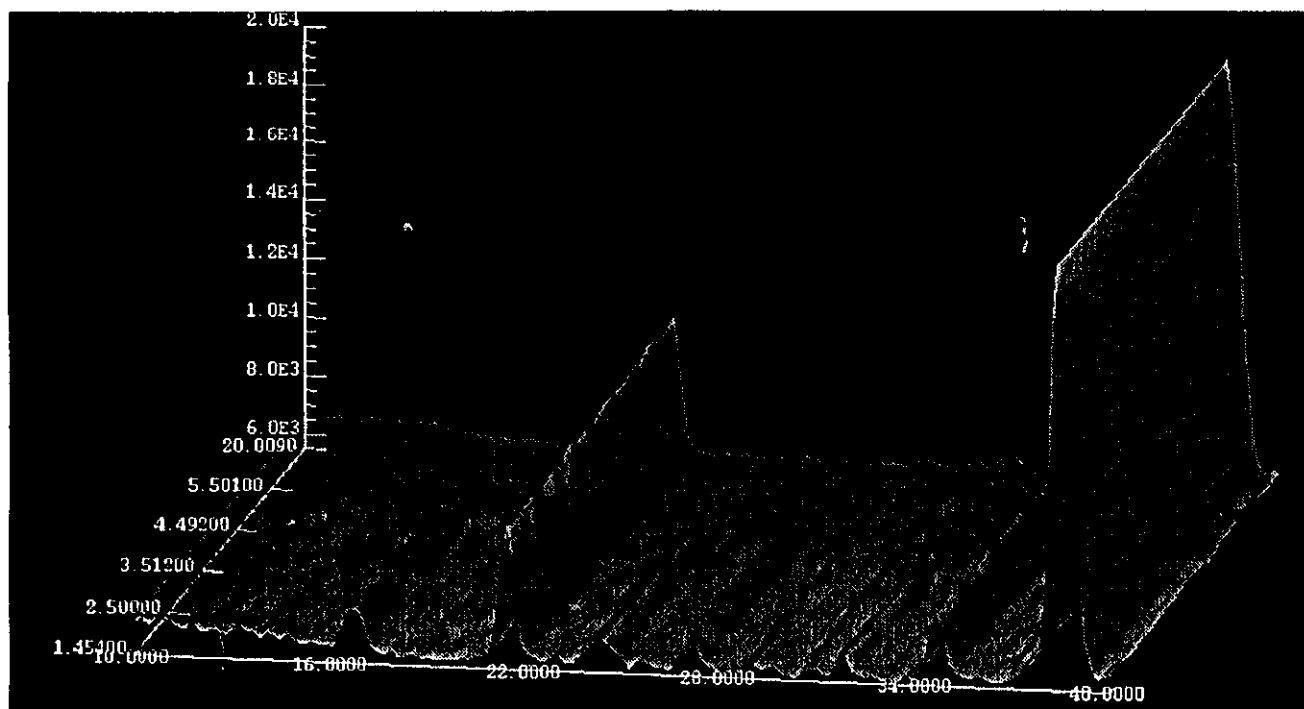


Figura IV.31.- Variación térmica de los diagramas de difracción del compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ .

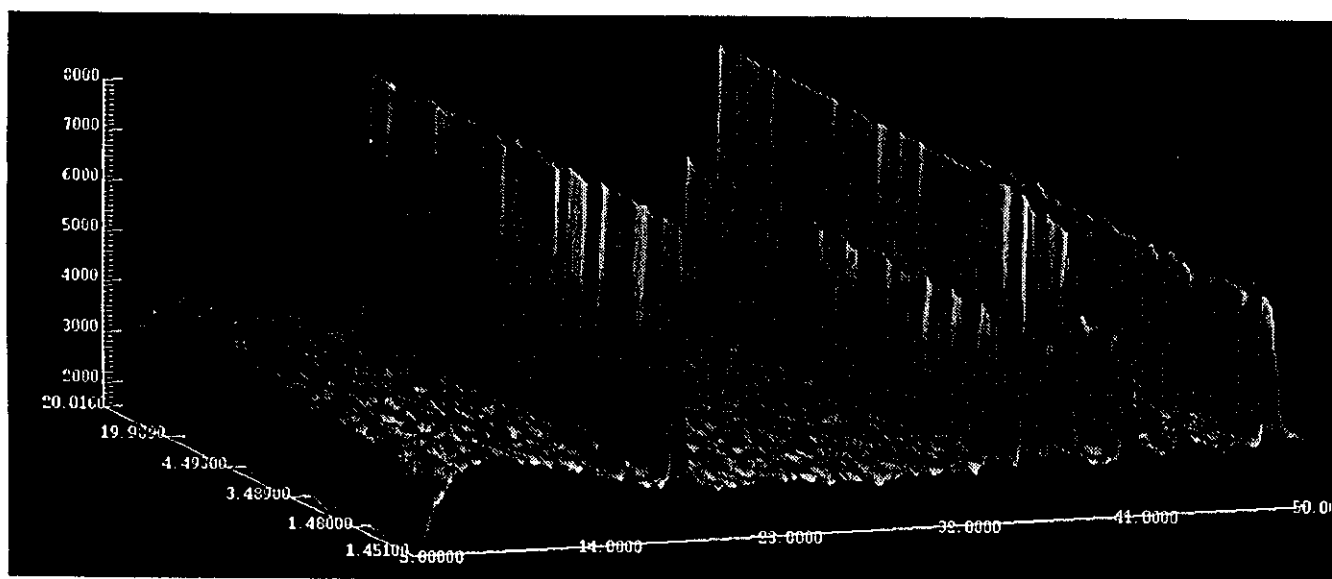
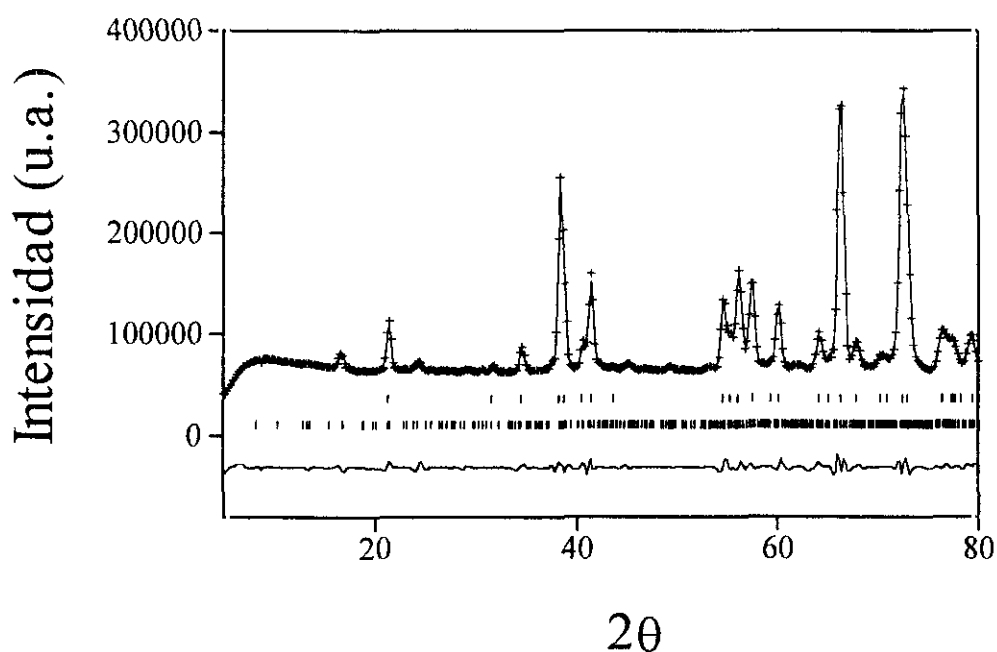


Figura IV.32.- Variación térmica de los diagramas de difracción del compuesto  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ .

Sin embargo, para los tres compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), por debajo de 5K se puede observar la aparición de reflexiones magnéticas, cuya intensidad aumenta al disminuir la temperatura, siendo más acusadas a la temperatura más baja, 1.5K. La presencia de estas reflexiones, confirma la existencia de un ordenamiento antiferromagnético tridimensional por debajo de esta temperatura como se pone de manifiesto en las representaciones de la derivada de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura (figuras IV.3 a IV.5) en las cuales se detectaba un máximo a 10K para  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , 8.32K para  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y 7K para  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , que era asociado a las interacciones de carácter tridimensional entre los cationes  $\text{Cr}^{3+}$  de láminas contiguas.

El vector de propagación para los tres compuestos es  $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$ , por lo que podemos decir que la celda magnética no coincide con la celda nuclear. En la figura IV.33 se muestra, a modo de ejemplo, el refinamiento de la celda magnética para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ .



**Figura. IV.33-** Perfiles de difracción de neutrones observado, calculado y diferencia para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  a 1.5K. Las líneas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (fila superior) y magnética (fila inferior).

A pesar de los numerosos intentos de resolver la estructura magnética de los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , esto no ha sido posible en ninguno de los casos debido a la presencia de pocos picos magnéticos en los diagramas de difracción de neutrones así como a la baja intensidad de los mismos. Las estructuras magnéticas de estos tres compuestos deben ser complicadas y seguramente serán próximas a las que presentan otros compuestos isoestructurales (12-14).

#### IV. 4.2- $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$

En la figura IV.34 se muestran los diagramas de difracción de neutrones en el intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  a diferentes temperaturas para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Se puede apreciar que por encima de 19K los diagramas de difracción sólo presentan máximos pertenecientes a la estructura cristalina. Por debajo de 18K se observan reflexiones magnéticas, cuya intensidad aumenta al disminuir la temperatura, siendo más acusadas a la temperatura más baja, 1.5K. Este resultado confirma la existencia de un ordenamiento antiferromagnético tridimensional por debajo de 18K, como se puso de manifiesto en la representación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura (figura IV.15 del apartado IV.2.).

El diagrama de difracción a 1.5K presenta reflexiones adicionales de origen magnético que pueden asignarse a una celdilla magnética de parámetros  $a_m = a_n$ ,  $b_m = b_n$  y  $c_m = c_n$  donde  $a_n$ ,  $b_n$  y  $c_n$  son los parámetros de la celda unidad cristalográfica. Por lo tanto, la celda magnética coincide con la celda cristalográfica y el vector de propagación asociado a la estructura magnética de este compuesto correspondería a  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$ . Sin embargo, aparecen reflexiones magnéticas que no están permitidas por el grupo espacial  $C2/m$  de la estructura cristalográfica del  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . Todas las reflexiones magnéticas cumplen la condición  $h+k$  impar, por lo que se deduce que para este vector de propagación los momentos magnéticos del ion  $\text{Fe}^{3+}$  respecto a sus primeros vecinos son paralelos a lo largo de las direcciones principales  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$   $[0\ 0\ 1]$ , mientras que a lo largo de la dirección de la diagonal  $[1\ 1\ 0]$ , los espines de los primeros vecinos del  $\text{Fe}^{3+}$  son antiparalelos. Por



lo que, la determinación de la estructura magnética, considerando un modelo colineal, se reduce a la determinación del momento magnético del  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la celda unidad cristalográfica.

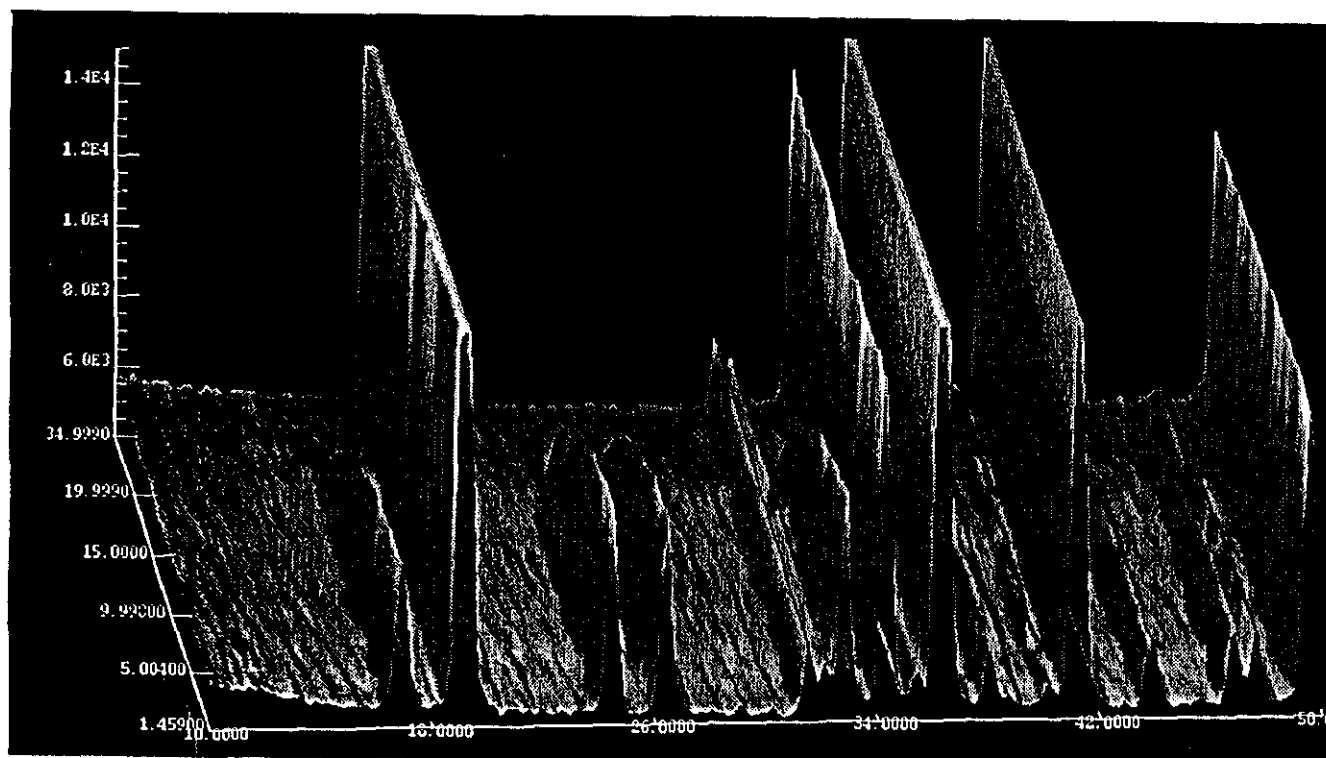


Figura IV.34.- Variación térmica de los diagramas de difracción del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

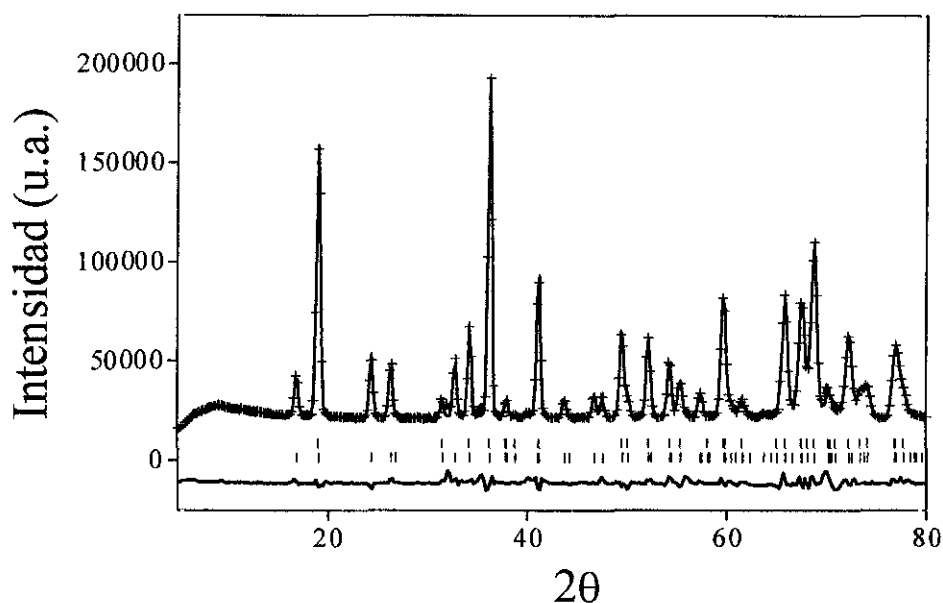
Para resolver la estructura magnética se aplicó un refinamiento utilizando los factores de forma magnéticos dados por Forsyth y Wells (39), con los coeficientes determinados por Brown (40). El mejor ajuste se obtuvo considerando que los momentos magnéticos están situados en el plano  $ac$ . Los intentos que se llevaron a cabo utilizando alguna componente del momento magnético en la dirección  $b$  condujeron siempre a peores factores de acuerdo.

Como se comentó en el apartado IV.2 , en las representaciones  $\chi$  frente a T (figura IV.15) y M frente a H (figura IV.20), se observaba una anomalía a muy bajas temperaturas, que podía estar relacionada con una impureza paramagnética o con una pequeña componente ferromagnética. Para comprobar si se trataba de este último efecto, se probó, un modelo en el cual los espines no se alineaban perfectamente en el plano *ac*, existiendo por tanto una pequeña contribución ferromagnética (*canting*) en la estructura. La hipótesis de un desalineamiento de los espines, (*canting*) empeora los factores de acuerdo, lo que hace pensar que las desviaciones detectadas en las representaciones de  $\chi$  frente a T y de M frente a H sean debidas a impurezas ferromagnéticas.

El momento magnético obtenido del ajuste a 1.5K es de  $4.07(5)\mu_B$  y forma un ángulo de  $53^\circ (\pm 2^\circ)$  respecto de la dirección [0 0 1]. En la figura IV. 35, se muestra el diagrama de difracción de neutrones refinado correspondiente a esta temperatura. Los factores de acuerdo obtenidos a diferentes temperaturas se recogen en la tabla IV.11.

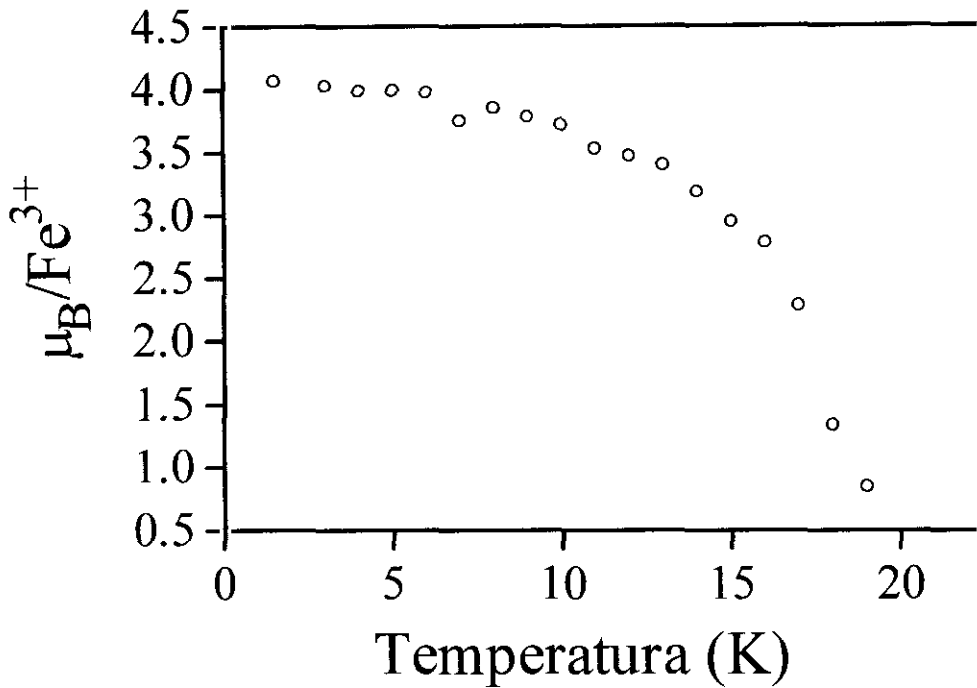
**Tabla IV. 11.-** Momento magnético, factores de acuerdo y ángulo obtenido con respecto al eje *c* obtenidos de los datos de difracción de neutrones a diferentes temperaturas para el compuesto  $KFe(CrO_4)_2$

Compuesto	T (K)	$\mu(\mu_B)$	$\theta$ (°)	$R_B$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_M$	$\chi^2$
$KFe(CrO_4)_2$	1.5	4.07(5)	53 (2)	0.026	0.027	0.038	0.005	0.13	49
$KFe(CrO_4)_2$	4	3.99(4)	53(3)	0.027	0.027	0.035	0.012	0.10	8.75
$KFe(CrO_4)_2$	6	3.97(4)	53(2)	0.027	0.026	0.035	0.012	0.09	8.79
$KFe(CrO_4)_2$	8	3.85(5)	53(4)	0.027	0.028	0.037	0.012	0.10	9.78
$KFe(CrO_4)_2$	11	3.53(5)	54(1)	0.034	0.031	0.038	0.012	0.18	10.4



**Figura IV.35.-** Diagrama de difracción de neutrones calculado, observado y diferencia para el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  a 1.5K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores).

El refinamiento Rietveld de la estructura magnética permite además determinar el valor del momento magnético para cada temperatura. En la figura IV.36 se muestra dicha variación en función de la temperatura en un intervalo comprendido entre 18K y 1.5K. El valor máximo del momento por debajo de 5 K indica que los momentos magnéticos de los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$ , ya no varían como consecuencia de la agitación térmica. Para todas las temperaturas el momento magnético está en el plano  $ac$  y el ángulo es  $53^\circ (\pm 2^\circ)$  excepto para la temperatura más alta de 18K cuyo valor es  $26^\circ (\pm 2^\circ)$ . Este valor de  $26^\circ$  puede deberse a que a esta temperatura todavía los espines no están bien ordenados.



**Figura IV.36.-** Variación térmica del momento magnético ordenado por átomo de hierro en compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ .

La estructura magnética de  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  se encuentra representada en la figura IV.37. En ella podemos observar que los momentos magnéticos del ion  $\text{Fe}^{3+}$  respecto a sus primeros vecinos a lo largo de las tres direcciones principales interactúan ferromagnéticamente y a lo largo de la diagonal la interacción de los momentos de los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  con sus primeros vecinos es antiferromagnética. La estructura puede describirse también como formada por planos **ac** ordenados ferromagnéticamente, que se apilan antiferromagnéticamente con los momentos alineados a lo largo de **b**.

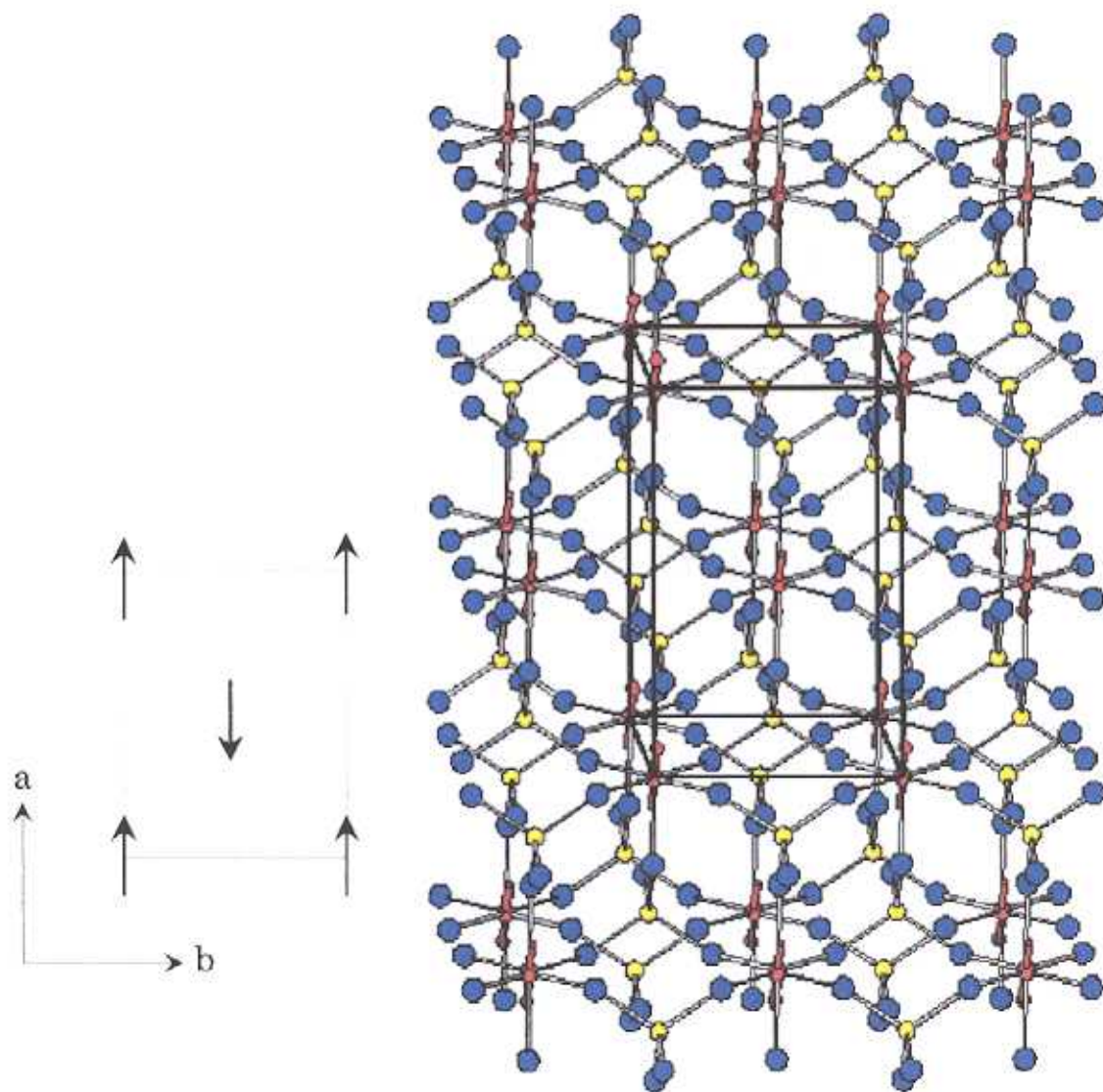


Figura IV.37.- Representación de la estructura magnética de  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  a  $1.5\text{K}$ .

Debido a que el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  posee la misma estructura cristalina que el mineral yavapaíta  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  (12-14), y que en los dos compuestos existen interacciones triangulares isósceles entre los cationes paramagnéticos, cabría esperar que la estructura magnética fuera la misma en ambos compuestos. Sin embargo las estructuras magnéticas de los dos compuestos son bastante diferentes.

La determinación de la estructura magnética de  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , permite confirmar el estudio teórico realizado por Zhang et al. (41). Estos autores determinan un diagrama de fases a campo exterior cero en función de la fortaleza de las dos constantes de acoplamiento que existen en redes triangulares isósceles,  $J_1$  y  $J_2 = -\eta J_1$  (ver figura IV.6).

Cuando  $\eta = 1$ , se trata de una red de triángulo equilátero TE donde  $J_1 = J_2$  y la estructura magnética estable es la que presentan los compuestos  $\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2$  en cual los momentos magnéticos forman  $120^\circ$  (13,14). Si  $\eta > 0.5$ , la constante de acoplamiento  $J_2$  entre los cationes situados en el lado diferente de la red TI, adopta valores superiores a la constante de acoplamiento  $J_1$  y la estructura magnética que se espera es la del compuesto  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  que es inconmensurable. Para  $\eta < 0.5$  la constante de acoplamiento  $J_2$  es inferior a  $J_1$  y la estructura magnética estable corresponde a la del compuesto que hemos estudiado  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ . El compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  es además el primer ejemplo de compuestos triangulares antiferromagnéticos de fórmula general  $\text{AM}(\text{XO}_4)_2$  que posee la estructura magnética que hemos descrito en este apartado. Podemos concluir por tanto, que el factor que determina el tipo de estructura magnética que adoptan este tipo de compuestos es la diferencia entre la fortaleza de las constantes de acoplamiento  $J_1$  y  $J_2$  que definen el triángulo que forman los cationes magnéticos.

Por último, y a la vista del ordenamiento magnético que presenta el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , se pueden intentar justificar las propiedades magnéticas que presentan la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), que se discutió en el apartado II.3.2, de esta Memoria. Teniendo en cuenta que la estructura magnética de este compuesto está formada por filas donde los  $\text{Fe}^{3+}$  están ordenados antiferromagnéticamente en una secuencia (+ - + -) a lo largo de la dirección  $[1\ 1\ 0]$ .

Se podría entender que para los miembros de la disolución sólida  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.7$ ), donde los  $\text{Fe}^{3+}$  están alternados con  $\text{Cr}^{3+}$ , los momentos magnéticos a lo largo de esta dirección no se anulen y por tanto exista una pequeña contribución ferromagnética como se aprecia en las representaciones de la magnetización frente al campo (figura IV.30). No obstante, para el caso del término  $\text{KCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CrO}_4)_2$ , suponiendo una distribución al azar de los cationes paramagnéticos, el modelo que justifique la presencia de una componente ferromagnética debe ser algo más complicado. No descartándose la presencia de un cierto *canting* de los espines de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , de forma que la suma de los momentos magnéticos de estos dos cationes de lugar a un momento resultante no nulo.

---

**IV. 5.- Bibliografía**

- 1.- L.J. De Jongh y A.R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1, (1974).
- 2.- G. Le Flem, Ph. Courbin, C. Delmas y J. L. Soubeyroux. *Z. Anorg. Allog. Chem.*, **476**, 69-78 (1981).
- 3.- H. Kawamura y S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 4138 (1984).
- 4.- S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 3605 (1986).
- 5.- S. Miyashita y H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 1145 (1984).
- 6.- S. Miyashita y H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3385 (1985).
- 7.- M. F. Collins y O. A. Petrenko, *Can. J. Phys.*, **75**, 605 (1997).
- 8.- H. Kawamura, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 4707 (1998).
- 9.- S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard y M. Tournoux, *Eu. J. Solid State Chem.*, **8**, 259 (1988).
- 10.- E. J. Graeber y A. Rosenzweig, *Amer. Mineral.*, **56**, 1917 (1971).
- 11.- J. W. Anthony y W. John Mac Lean, *Amer. Mineral.*, **57**, 1546 (1971).
- 12.- S. T. Bramwell, S.G. Carling, C. J. Harding, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon e I. P. Parkin, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, L123, (1996).
- 13.- H. Serrano-González, S. T. Bramwell, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon, I. P. Parkin y C. Ritter, *J. of Appl. Phys.*, **83**, 6314, (1998).
- 14.- H. Serrano-González, S. T. Bramwell, K. D. M. Harris, B. M. Kariuri, L. Nixon, I. P. Parkin y C. Ritter, *Phys. Rev. B* **59**, 14451, (1999).
- 15.- G. H. Rushbrooke y P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **1**, 257 (1958).
- 16.- G. H. Rushbrooke y P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **6**, 409 (1963).
- 17.- R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- 18.- H. Kadowaki, K. Ubukoshi, K. Hirakawa, J. L. Martínez y G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 4027 (1987).
- 19.- C. Delmas, G. Le Flem, C. Fourassier y P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 55 (1978).
- 20.- C. Delmas, G. Le Flem, C. Fourassier y P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 51 (1978).
- 21.- J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. C. Marmeggi, W. Fitzgerald, C. Delmas y G. Le Flem, *Phys. Status Solidii*, **67**, 633 (1981).
- 22.- D. Loison y H. T. Diep, *J. of Appl. Phys.*, **73**, 5642 (1993).



- 
- 23.- M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **54**, 353 (1996).
  - 24.- E. H. Boubcheur, D. Loison y H. T. Diep, Phys. Rev. B **54**, 4165 (1996).
  - 25.- H. Nakamura, K. Yoshimoto, M. Shiga, N. Nishi y K. Kakarai, J. Phys.: Condens. Matter., **9**, 4701 (1997).
  - 26.- Y. Todate, C. Kikuta, E. Himoto, M. Tanaka y J. Suzuki, J. Phys.: Condens. Matter., **10**, 4057 (1998).
  - 27.- N. Ikeda, K. Kohn, E. Himoto y M. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn., **64**, 4371 (1995).
  - 28.- K. Hiroka, Y. Nakazawa y M. Ishikawa, J. Phys.: Condens. Matter., **3**, 4721 (1991).
  - 29.- A. P. Ramírez, G. P. Espinosa y A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **64**, 2070 (1990).
  - 30.- W. Kurtz, Solid. State Commun., **42**, 871 (1982).
  - 31.- H. Dachs y W. Kurtz, J. Magn. Matter. **4**, 262 (1977).
  - 32.- L de See J. Phys. C: Solid. State Phys., **10**, L353 (1977).
  - 33.- J. Villain, Z. Phys. B **33**, 31 (1979).
  - 34.- J. A. Mydosh, "Spin Glasses : An Experimental Introduction". Taylor y Francis (1993).
  - 35.- D. Chowdhury, "Spin Glasses and Other Frustrated System". World Scientific Pub. (1986).
  - 36.- D. G. Wickham y J.B. Goodenough, Phys. Rev. **115**, 1156 (1959).
  - 37.- J. B. Goodenough, Phys. Rev. **117**, 1442 (1960).
  - 38.- J. B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", Ed. InterScience, New York-London, 1963.
  - 39.- J. B. Forsyth y M. J. Weels, Acta Crystallogr., **12**, 412 (1959).
  - 40.- P. J. Brown, "Tables of magnetic form factors", ILL Tecnical Report No. 88BR04T, March (1988).
  - 41.- W. M. Zhang, W. M. Saslow y M. Gabay, Phys. Rev. B **44**, 5129 (1991).
-

## **V.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS**



## V.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Como ya hemos comentado en los apartados anteriores, todos los compuestos estudiados en este Trabajo presentan estructura laminar, estando los cationes alcalinos situados en el espacio que hay entre dos láminas contiguas. Cabría esperar que estos iones pudieran moverse fácilmente en el espacio interlaminar y por tanto que el material fuera un buen conductor iónico bidimensional. En este capítulo hemos estudiado las propiedades eléctricas de los compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  y  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) para determinar como la conductividad iónica es afectada por el tipo de ion alcalino. También hemos estudiado como afecta el catión octaédrico ( $Ga^{3+}, Cr^{3+}$ ) a las propiedades eléctricas de los compuestos.

Por otra parte, como en ambas familias tenemos iones  $Cr^{6+}$  en entornos octaédricos y estos iones pueden reducirse fácilmente, también hemos estudiado la intercalación electroquímica de  $Li^+$  en estos compuestos.

### V.1.- Sistema $M^I Ga(CrO_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb)

Las medidas de impedancia se realizaron para esta familia de compuestos en pastillas rectangulares. El rango de temperatura utilizado estuvo comprendido entre temperatura ambiente y  $300^\circ C$ , ya que a temperaturas por encima de  $300^\circ C$  estos materiales descomponen como se describió en el apartado III.2.4.2 de esta Memoria.

En la figura V.1, se muestran los diagramas de impedancias (parte imaginaria  $-Z''$  frente a parte real  $Z'$ ) obtenidos para una pastilla de  $NaGa(CrO_4)_2$  a dos temperaturas. Las medidas se realizaron en atmósfera inerte ( $N_2$ ). Las pastillas habían sido previamente sinterizadas a  $300^\circ C$  durante 24 horas. En los diagramas se observan una pequeña recta inclinada “*spike*” y un arco. Lo mismo se observa en los diagramas obtenidos con las pastillas de  $KGa(CrO_4)_2$  y  $RbGa(CrO_4)_2$ . En todos los casos, la capacidad de la recta inclinada, deducida de la expresión  $Z'' = -1/C\omega$ , está comprendida en el rango  $1-10\mu F$ . Estos valores están de acuerdo con los valores publicados para el bloqueo de los iones en los electrodos de las pastillas.

Por tanto, atribuimos la recta inclinada al efecto bloqueante de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Rb}^+$ , dependiendo de cada compuesto, en los electrodos. A medida que aumenta la temperatura, el arco va desapareciendo progresivamente de los diagramas de impedancia hasta que por encima de  $260^\circ\text{C}$  sólo se observan las rectas inclinadas. La capacidad del arco se encuentra en el intervalo 2-5 pF para todas las pastillas y composiciones. Esta capacidad es próxima a la capacidad generalmente encontrada cuando el arco es debido a una respuesta eléctrica de interior de grano, también llamada de “*bulk*”, lo que nos sugiere una contribución mayoritaria debida al movimiento de los iones alcalinos en la estructura. Sin embargo, en el mismo arco podría haber una cierta contribución de frontera de grano, debida al movimiento de los iones alcalinos a través de la frontera de partículas contiguas, solapada con la de interior de grano.

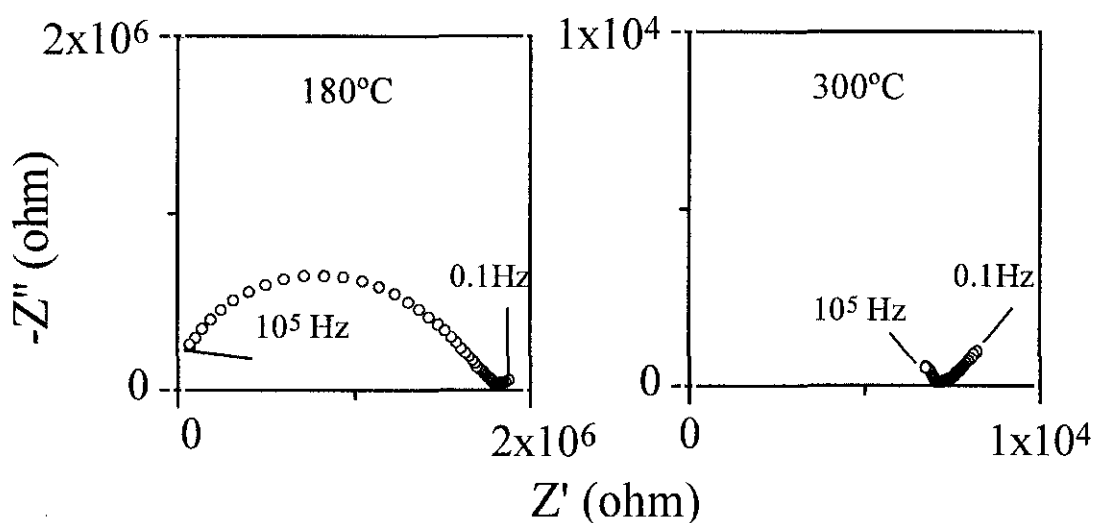
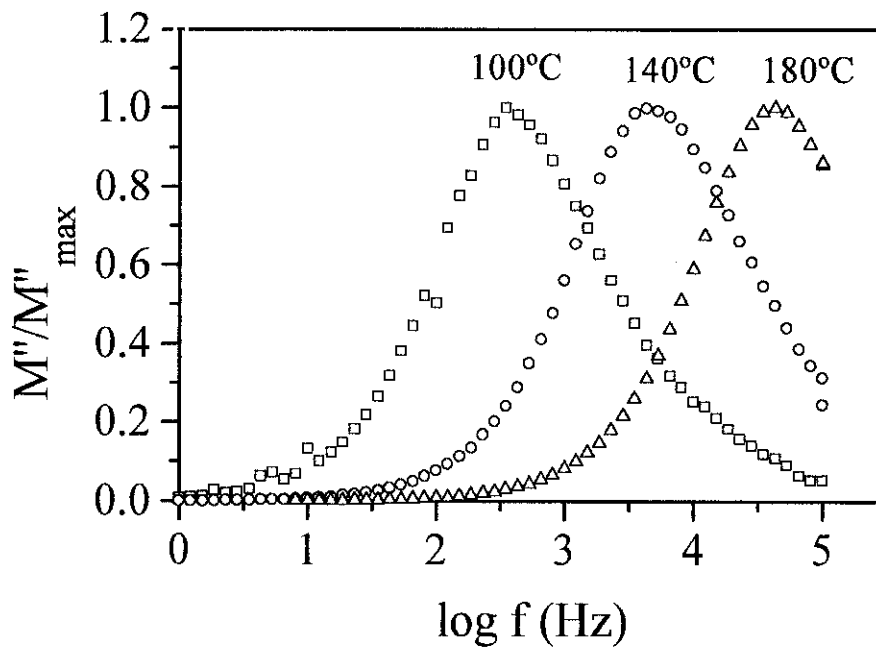


Figura V.1.- Diagramas de impedancia de  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ , a) a  $180^\circ\text{C}$  b) a  $300^\circ\text{C}$ .

Con el fin de estudiar este aspecto, hemos aplicado el formalismo del módulo eléctrico ya que el módulo eléctrico da información de la respuesta de interior de grano y normalmente no está afectado por efectos bloqueantes, es decir ni por las respuestas de frontera de grano ni de electrodo (1-3). La parte imaginaria del módulo eléctrico  $M''$ , está relacionada con la impedancia a través de la expresión

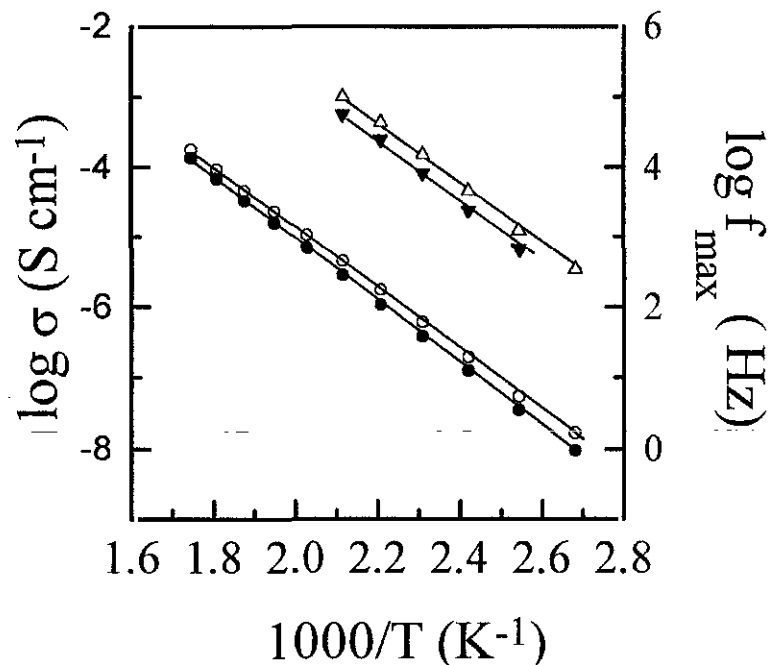
$M'' \propto f Z'$ , donde  $f$  y  $Z'$  son la frecuencia y la parte real de la impedancia respectivamente. La parte imaginaria del módulo eléctrico  $M''$  en función de la frecuencia (figura V.2), muestra un pico asimétrico cuya posición se desplaza hacia mayores frecuencias a medida que aumenta la temperatura, por lo que hemos medido la frecuencia en el máximo a diferentes temperaturas.

Por otra parte, hemos determinado la resistencia del arco de impedancias a partir de la intersección de la zona de baja frecuencia del arco con el eje de abscisa ó eje de la impedancia real  $Z'$ . La conductividad se calculó mediante la expresión  $\sigma = (1/R)g$ , siendo  $R$  la resistencia y  $g$  el factor geométrico de la pastilla ( $g = \text{espesor}/\text{superficie}$ ).



**Figura V.2.-** Parte imaginaria del módulo eléctrico vs frecuencia a las temperaturas indicadas para el compuesto  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ .

Teniendo en cuenta que las fases  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) tienen una estructura laminar y que las partículas del polvo policristalino pueden adoptar una orientación preferencial cuando se compactan bajo presión, las medidas eléctricas se realizaron aplicando el campo eléctrico en la dirección perpendicular y paralela a la fuerza de compactación. La dependencia de la conductividad con la temperatura en las dos direcciones para la muestra  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ , se muestra en la figura V.3. La variación de la frecuencias medida en el máximo de los picos  $M''$  con la temperatura, se muestra también en la misma figura. Los datos experimentales de conductividad y frecuencia se ajustan bien con las expresiones  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$  y  $f = f_0 \exp(-E_f/kT)$ , respectivamente. En estas expresiones  $\sigma_0$  y  $f_0$  son factores pre-exponenciales,  $E_\sigma$  y  $E_f$  energías de activación y  $k$  la constante de Boltzman. Los valores de los factores pre-exponenciales y las energías de activación obtenidas del mejor ajuste, así como la conductividad medida a  $180^\circ\text{C}$  se recogen en la tabla V.1.



**Figura V.3.-** Representación gráfica de la conductividad (círculos) y de la frecuencia (triángulos) en función del inverso de la temperatura ( $1000/T$ ). Los símbolos negros y blancos corresponden a los datos obtenidos para las pastillas de  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  aplicando el campo en la dirección perpendicular y paralela a la fuerza de compactación respectivamente.

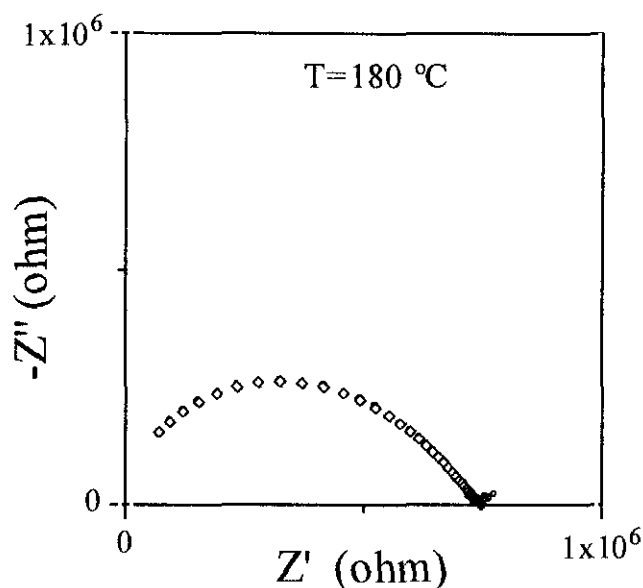
**Tabla.V.1.-** Energías de activación ( $E_\sigma$  y  $E_f$ ) y factores pre-exponenciales ( $\sigma_0$  y  $f_0$ ) para las representaciones de Arrhenius de la figura V.3. La conductividad a 180°C está también incluida.

Muestra	$E_\sigma$ (eV)	$\sigma_0$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ 180°(S.cm <sup>-1</sup> )	$E_f$ (eV)	$f_0$ (Hz)
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Perp	0.86	6.6x10 <sup>3</sup>	1.9x10 <sup>-6</sup>	0.88	2.5x10 <sup>14</sup>
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Paral	0.88	7.3x10 <sup>3</sup>	1.2x10 <sup>-6</sup>	0.90	2.3x10 <sup>14</sup>

En esta tabla, podemos ver que los valores de los parámetros de ajuste y de  $\sigma_{180^\circ}$  para las dos orientaciones son muy próximos, lo que indica que la compactación no produce orientación preferente en las partículas. También vemos que las energías de activación deducidas de los datos de frecuencia y de conductividad, coinciden dentro del error experimental ( $\pm 0.02$ ), lo que confirma que los arcos de impedancia que se muestran en la figura V.1, están mayoritariamente afectados por la respuesta de interior de grano, es decir por el movimiento de los iones alcalinos en la estructura del material. Siguiendo este razonamiento, hemos comprobado que los arcos de impedancia se ajustan bien a la expresión  $1/Z^* = 1/R + B(i\omega)^n + i\omega C$ , donde el primer término da cuenta de la contribución de la resistencia, el segundo de un elemento CPE, es decir de un condensador que varía con la frecuencia (4) y el tercero de un condensador puro. La expresión utilizada corresponde a un modelo circuital de los tres elementos dispuestos en paralelo. En la figura V.4, se ve un buen acuerdo entre los datos experimentales del arco de impedancias y los obtenidos del ajuste para la muestra NaGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a 180°C.

Por otra parte, el hecho de que el arco de impedancias esté dominado por una respuesta de interior de grano también está de acuerdo con la alta densidad de las pastillas utilizadas para hacer las medidas eléctricas. La densidad relativa, obtenida por comparación de la densidad deducida por el método de Arquímedes, y la densidad calculada de la celda unidad es de 86, 93 y 97% para las pastillas de NaGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y RbGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> respectivamente.

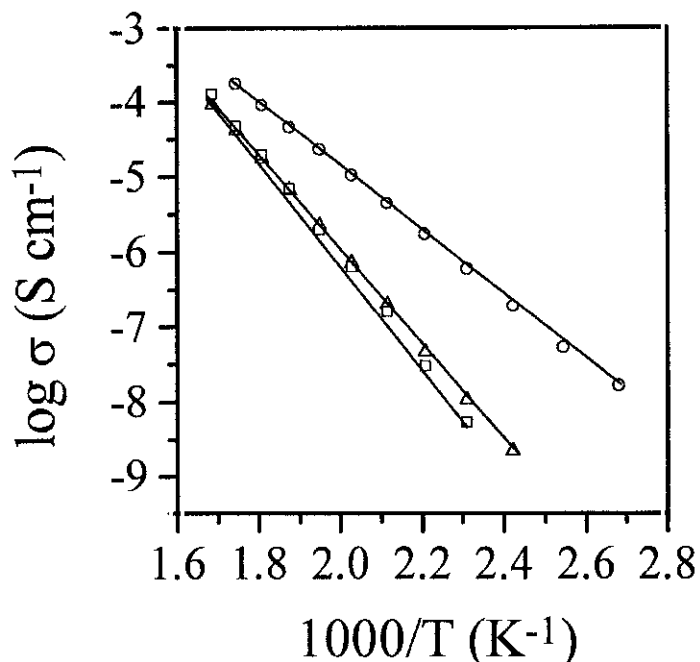




**Figura V.4.-** Datos experimentales (círculos) y calculados (rombos) obtenidos del ajuste con la expresión  $1/Z^* = 1/R + B(i\omega)^n + i\omega C$  para la muestra  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  a  $180^\circ\text{C}$ . El mejor ajuste se consiguió con los valores:  $R = 7.5 \times 10^5$  ohm,  $B(\text{CPE}) = 1.9 \times 10^9$ ,  $n(\text{CPE}) = 0.55$  y  $C = 2 \times 10^{-12}$  F.

Como la compactación no produce una orientación preferencial de las partículas en una dirección, las medidas eléctricas para los compuestos  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  se realizaron en una sola dirección. Hemos elegido la dirección del campo eléctrico perpendicular a la de la fuerza de compactación para los tres compuestos.

La dependencia de la conductividad con la temperatura, se compara para los tres compuestos  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$ , en la figura V.5. Los datos experimentales se ajustan bien a la expresión  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$ , y de estos ajustes se han obtenido las energías de activación y factores pre-exponenciales que se recogen en la tabla V.2.



**Figura V.5.-** Conductividad iónica vs a  $1000/T$ , para los compuestos  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  (○)  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  (Δ) y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  (□). En los tres casos el campo eléctrico se aplicó en la dirección perpendicular a la fuerza de compactación.

**Tabla.V.2.-** Energía de activación ( $E_\sigma$ ) y factor pre-exponencial ( $\sigma_0$ ) para los compuestos  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$ . También se incluye la conductividad a  $180^\circ\text{C}$  para los tres compuestos.

Muestra	$E_\sigma$ (eV)	$\sigma_0$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ 180°C (S.cm <sup>-1</sup> )
$\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$	0.86	$6.6 \times 10^3$	$1.9 \times 10^{-6}$
$\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	1.25	$4.9 \times 10^6$	$4.5 \times 10^{-8}$
$\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$	1.38	$7.6 \times 10^7$	$3.0 \times 10^{-8}$

La energía de activación para el compuesto de sodio es la más pequeña mientras que la conductividad a  $180^\circ\text{C}$  es la más alta de las tres.

Por último, hemos intentado relacionar los resultados obtenidos de las medidas eléctricas, que como ya hemos dicho se refieren a la respuesta de interior de grano y por tanto al movimiento de los iones alcalinos en la estructura, con algún parámetro estructural. La energía de activación da una medida de la dificultad que tienen los iones alcalinos en su movimiento dentro del espacio interlaminar. La distancia O(2)-O(2) entre los oxígenos de las láminas adyacentes es la distancia más corta y por tanto puede actuar como cuello de botella en el movimiento de los iones alcalinos. En la tabla V.3, se compara el diámetro del catión alcalino  $\phi$  (Å), la distancia dO(2)-O(2), obtenida a partir de los datos de difracción de rayos-X, así como el cociente entre ellos (dO(2)-O(2)/ $\phi$ ) con la energía de activación.

**Tabla.V.3.-** Diámetro del catión alcalino ( $\phi$ ), distancia (dO(2)-O(2)), cociente (dO(2)-O(2)/ $\phi$ ) y energía de activación ( $E_{\sigma}$ ) para los compuestos NaGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y RbGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Catión	$\phi$ (Å)	dO(2)-O(2) (Å)	dO(2)-O(2)/ $\phi$ (Å)	$E_{\sigma}$ (eV)
Na	2.58	2.927(7)	1.13	0.86
K	3.18	3.271(6)	1.03	1.25
Rb	3.32	3.501(7)	1.05	1.38

La distancia dO(2)-O(2) aumenta conforme aumenta el tamaño del catión  $\phi$ , pero el valor del cociente es mucho mayor para el compuesto NaGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, que para KGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y RbGa(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. El mayor cociente dO(2)-O(2)/ $\phi$  sugiere un menor impedimento estérico para el movimiento de los iones Na<sup>+</sup> que para los iones K<sup>+</sup> y Rb<sup>+</sup>. Este hecho está de acuerdo con la menor energía de activación encontrada para el ion Na<sup>+</sup> en comparación con la energía de activación de los iones K<sup>+</sup> y Rb<sup>+</sup>. Los valores dO(2)-O(2)/ $\phi$  son muy próximos para los iones K<sup>+</sup> y Rb<sup>+</sup>, lo que no permite explicar la diferencia encontrada en los valores de energía de activación para estos iones.

## V.2.- Sistema $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb)

Las medidas de impedancia se llevaron a cabo para los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), en pastillas cilíndricas tal y como se indicó en el apartado II.6. Debido a que estos compuestos también descomponen a temperaturas ligeramente superiores a  $300^\circ\text{C}$ , (ver apartado III.2.4.1) es por lo que todas las medidas se han realizado en un intervalo de temperatura comprendido entre temperatura ambiente y  $280^\circ\text{C}$ .

En la figura V.6, se representan los diagramas de impedancia a  $190^\circ\text{C}$  y  $280^\circ\text{C}$ , para una pastilla de  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ . Al igual que lo que ocurre en las representaciones obtenidas para los compuestos  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , se puede apreciar un arco, que va desapareciendo ligeramente al aumentar la temperatura. Sin embargo, no se llega a ver bien definida la recta inclinada o "spike", debido al bloqueo de los iones en la superficie del electrodo. Esto nos sugiere un comportamiento de conductor mixto (electrónico e iónico).

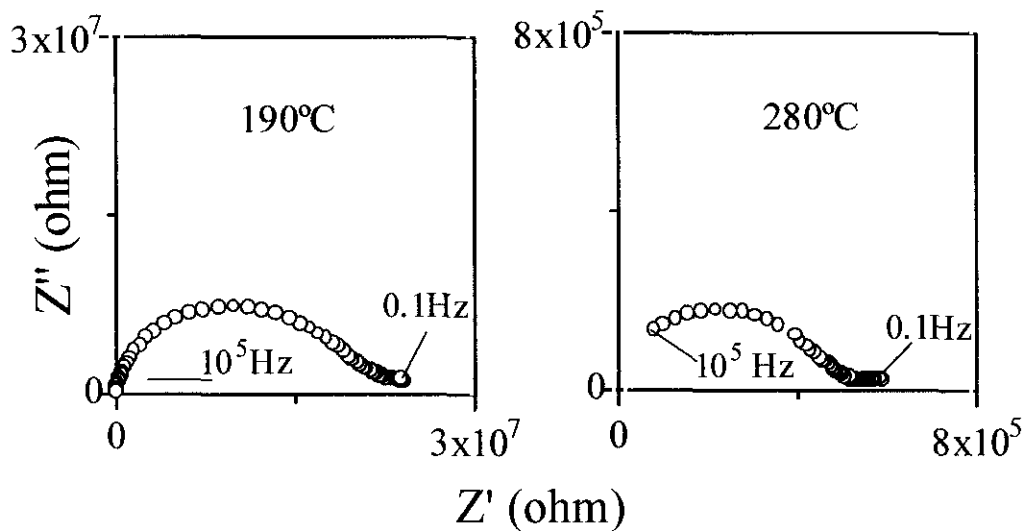
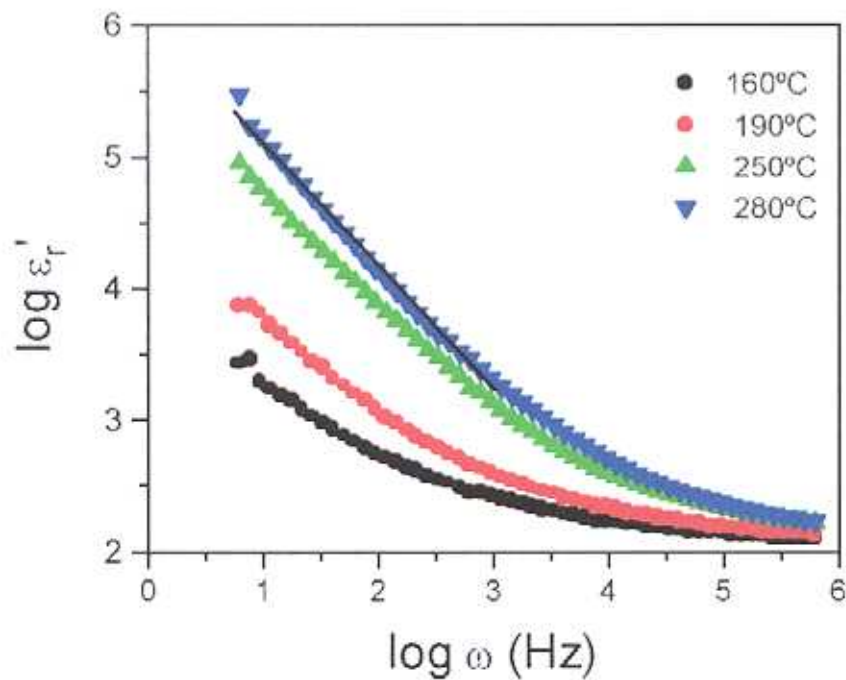
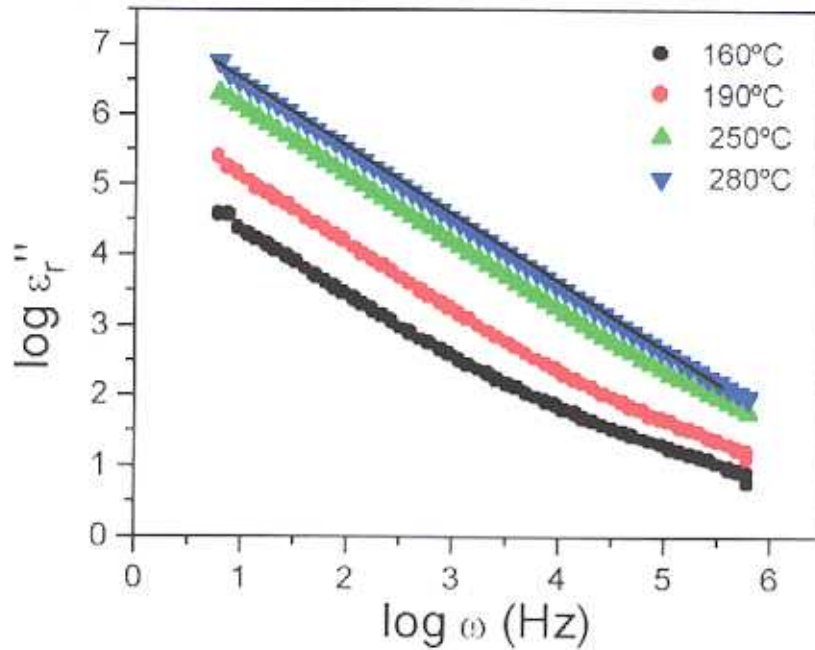


Figura V.6.- Diagramas de impedancia de  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , a) a  $190^\circ\text{C}$  b) a  $280^\circ\text{C}$ .

La conductividad electrónica no parece ser por cargas libres como en un metal. Esta conductividad debe ser por saltos, "hopping", como se deduce del análisis de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ ), ya que ambas magnitudes presentan comportamientos dispersivos (líneas rectas) a bajas frecuencias (6,7). En las figura V.7 y figura V.8 , representamos a modo de ejemplo la variación de la parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) de la permitividad en función de la frecuencia angular a diferentes temperaturas para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , respectivamente. Las pendientes de los regímenes dispersivos son de  $-0.95$ , en este compuestos.



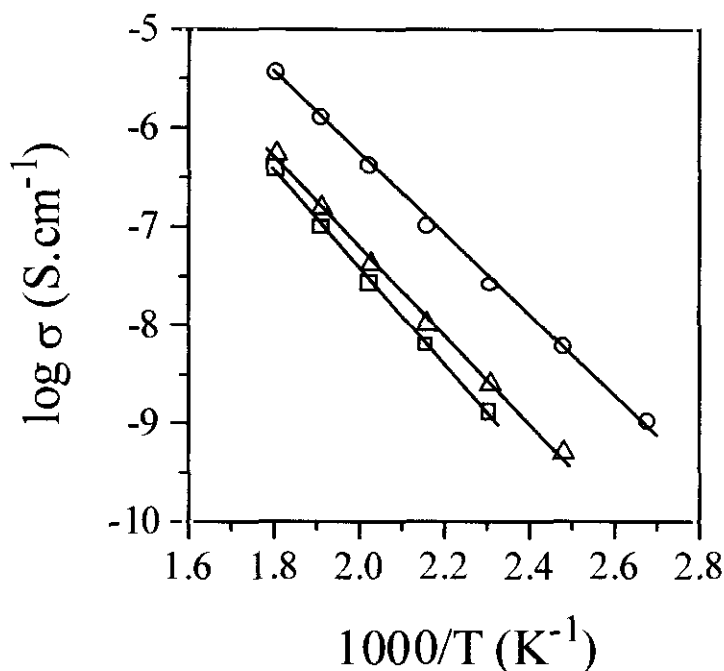
**Figura V.7.** Representación de la parte real de la permitividad frente a la frecuencia angular para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , a diferentes temperaturas.



**Figura V.8.-** Representación de la parte imaginaria de la permitividad frente a la frecuencia angular para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ , a diferentes temperaturas.

Para determinar la conductividad hemos calculado los valores del punto de intersección del diagrama de impedancia con el eje real, a las frecuencias más bajas. El valor de este punto corresponde a la resistencia total de la pastilla. Una vez conocida la resistencia se calculó la conductividad teniendo en cuenta el factor geométrico de la pastilla mediante la ecuación  $\sigma = (1/R)g$ , siendo  $R$  la resistencia y  $g$  el factor geométrico de la pastilla ( $g = \text{espesor}/\text{superficie}$ ).

La dependencia de la conductividad con la temperatura, se compara para los tres compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , en la figura V.9. Los datos experimentales de conductividad se ajustaron a la expresión  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$ , en la que  $\sigma_0$  es el factor pre-exponencial,  $E_\sigma$  la energía de activación y  $k$  la constante de Boltzman. Los valores de los factores pre-exponenciales y las energías de activación obtenidas del mejor ajuste, para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  así como la conductividad medida a 180°C se recogen en la tabla V.4.



**Figura V.9.-**Conductividad vs a  $1000/T$ , para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  (○)  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  (Δ) y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  (□).

**Tabla.V.4.-** Energía de activación ( $E_\sigma$ ) y factor pre-exponencial ( $\sigma_0$ ) para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ . También se incluye la conductividad a  $180^\circ\text{C}$  para los tres compuestos.

Muestra	$E_\sigma$ (eV)	$\sigma_0$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ 180°C (S.cm <sup>-1</sup> )
$\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$	0.81	$6.4 \times 10^1$	$6.2 \times 10^{-8}$
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	0.89	$5.8 \times 10^1$	$7.2 \times 10^{-9}$
$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	0.97	$2.4 \times 10^2$	$3.8 \times 10^{-9}$

Si comparamos los resultados de la tabla V.4 y de la tabla V.2, podemos observar que los valores obtenidos de energía de activación son algo menores en la familia de compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), que los obtenidos para los compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), excepto en el compuesto de sodio donde estos valores son bastante semejantes. Los menores valores de la energía de activación de los compuestos  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  comparados con  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  respectivamente, podría ser debido a la contribución electrónica del conductor mixto, ya que el valor de la distancia O(2)-O(2), el diámetro del catión alcalino  $\phi$  (5) y el cociente entre ellos ( $d\text{O}(2)\text{-O}(2)/\phi$ ) tienen valores muy semejantes para los compuestos de cromo y de galio con el mismo catión alcalino (ver tablas V.3 y V.5).

**Tabla.V.5.-** Diámetro del catión alcalino ( $\phi$ ), distancia ( $d\text{O}(2)\text{-O}(2)$ ) y cociente ( $d\text{O}(2)\text{-O}(2)/\phi$ ) para los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ .

Catión	$\phi$ (Å)	$d\text{O}(2)\text{-O}(2)$ (Å)	$d\text{O}(2)\text{-O}(2)/\phi$ (Å)
Na	2.58	2.898(5)	1.12
K	3.18	3.260(9)	1.03
Rb	3.32	3.460(3)	1.04



### V.3.- Intercalación electroquímica de Litio

Los primeros estudios electroquímicos de los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Li, Na, K), fueron realizados por Kosksbang et al. (8), viéndose que estos compuestos pueden intercalar cantidades relativamente altas de litio en sus estructuras: 5 iones litio para  $\text{LiCr}(\text{CrO}_4)_2$ , 1.6 para  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y 0.8 para  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$  a temperatura ambiente. Sin embargo, las propiedades de estos compuestos como electrodos positivos (cátodos) en baterías de litio no parecen ser muy buenas debido a la relativamente baja energía específica que almacenan y la pobre ciclabilidad (9). De todos los compuestos estudiados en esta Memoria hemos elegido las series que contienen galio y cromo en su composición ya que los tamaños de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  son prácticamente iguales (5) y por lo tanto puede compararse el efecto del catión  $M^{III}$  en las propiedades electroquímicas. Hemos realizado el estudio de la intercalación de litio en la familia de compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y hemos revisado los compuestos análogos de cromo  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

El estudio del comportamiento electroquímico de los materiales de cátodo se llevó a cabo en células Swagelok de configuración  $\text{Li}/\text{LiPF}_6+\text{EC}+\text{DMC}$  1:1/ $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$  +Kynar Flex +cabón super-S (80:5:15), como se describió en el apartado II.7 de esta Memoria.

#### V.3.1- Estudio potencioestático de $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$ ( $M^I$ : Na, K, Rb) ( $M^{III}$ : Cr, Ga)

El estudio electroquímico se inició ciclando células en condiciones potencioestáticas con una velocidad de barrido de  $\pm 30\text{mV}/0.5\text{h}$  entre 4 y 0.5V vs Li.

En la figura V.10, se muestra la variación de la intensidad de corriente frente al potencial durante un ciclo de descarga-carga para células que poseen como material activo  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb). Durante la descarga, o reacción de reducción del electrodo positivo los iones litio provenientes del electrodo negativo se insertan en el material anfitrión mientras que en el proceso de carga, se produce

la desinserción de  $\text{Li}^+$ . De igual forma, la figura V.11 recoge el voltamograma obtenido durante un ciclo de descarga-carga para células que disponen de  $\text{M}^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) como material activo. En estas figuras, puede observarse que el comportamiento electroquímico de los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  es muy similar entre sí. Los compuestos  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  presentan todos ellos curvas de descarga-carga semejantes.

Se puede observar que en los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$  durante la descarga de la célula tienen lugar distintos procesos de reducción que aparecen como mínimos de intensidad de corriente. Estos mínimos se han denominado I, II y III en las figuras correspondientes (V.10 y V.11). Durante la etapa de carga se aprecian máximos de oxidación, denominados 2 y 1. Los procesos de reducción llamados I, II y III no tienen homólogos durante la carga de la célula, lo que indica que se trata de procesos irreversibles. Por lo tanto, la reacción de inserción de litio no es reversible en todo el intervalo de voltaje estudiado. No obstante, una vez transcurrida la primera descarga de la célula aparecen los mínimos 1' y 2' correspondientes a los máximos 1 y 2, lo que indica que este es un proceso reversible.

En los compuestos que disponen tanto de potasio como de rubidio (figuras V.10 y V.11), aparece un mínimo de reducción denominado I que tiene su homólogo de oxidación I'. Por tanto, el proceso de inserción de litio en los compuestos  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  ocurre en una sola etapa y es reversible en todo el intervalo estudiado.

En todos los casos se detectada un mínimo a 2.5V, que podría estar relacionado con la oxidación/reducción de Cr(VI) del grupo cromato. En el caso de los compuestos de sodio, como ya hemos comentado anteriormente, tienen lugar dos procesos irreversibles anteriores al proceso reversible detectado a 2.5V.

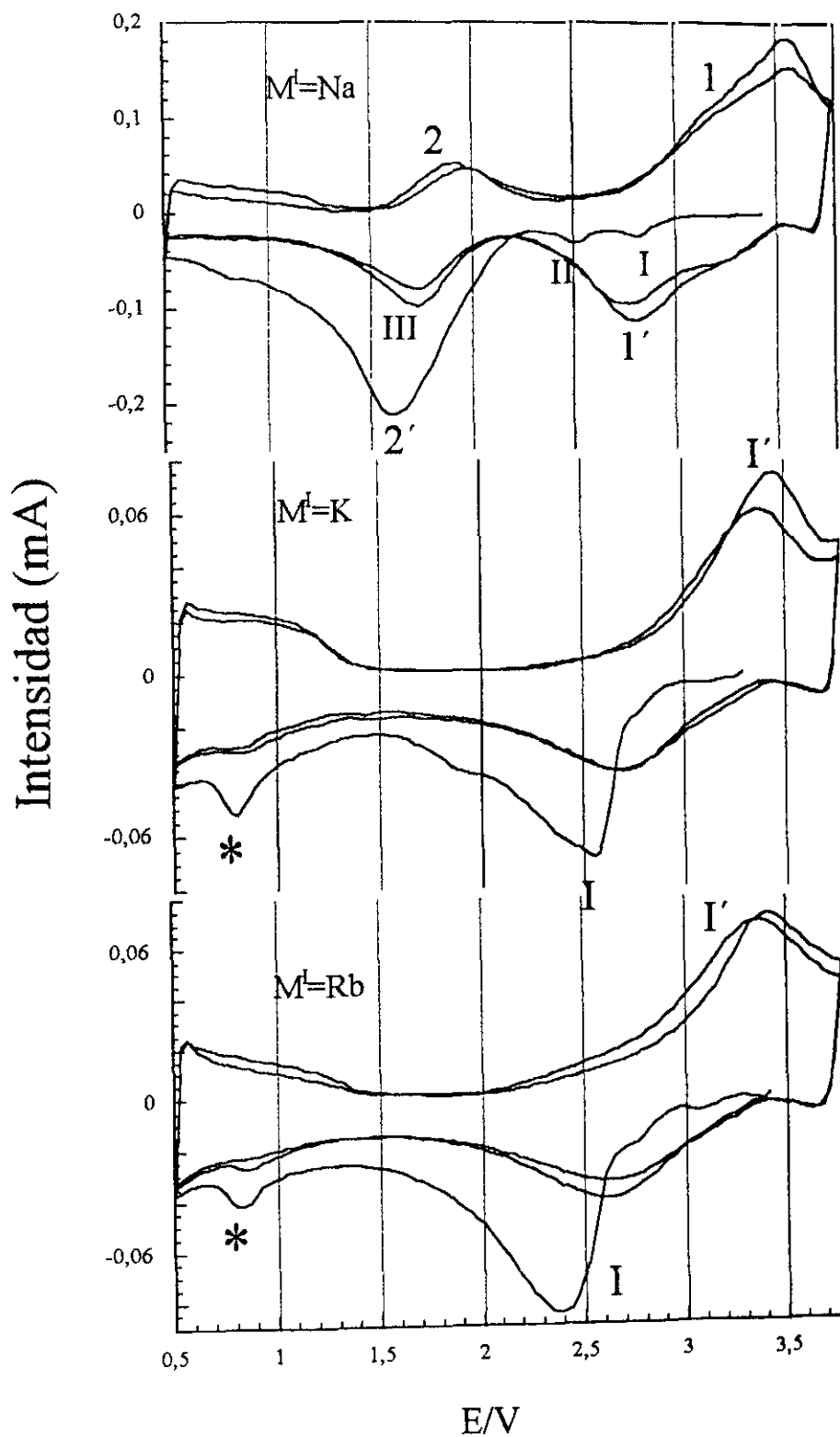
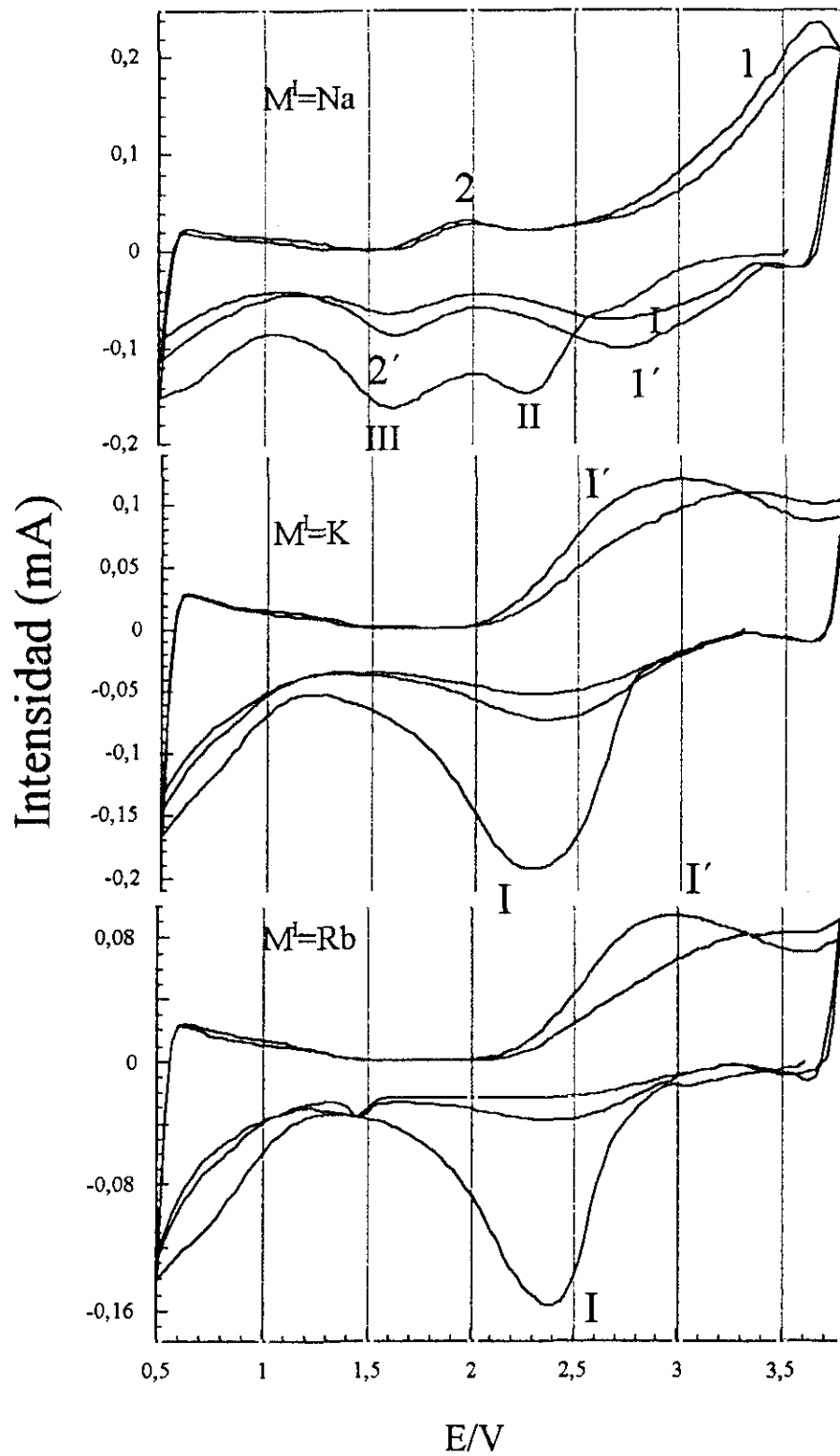


Figura. V.10.- Representación intensidad-voltaje, obtenidas en sucesivos ciclos descarga-carga en una célula de  $\text{Li} // M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb). El mínimo marcado con \* se atribuye a la reducción del carbón.



**Figura. V.11.-** Representación intensidad-voltaje, obtenidas en sucesivos ciclos descarga-carga en una célula de configuración  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

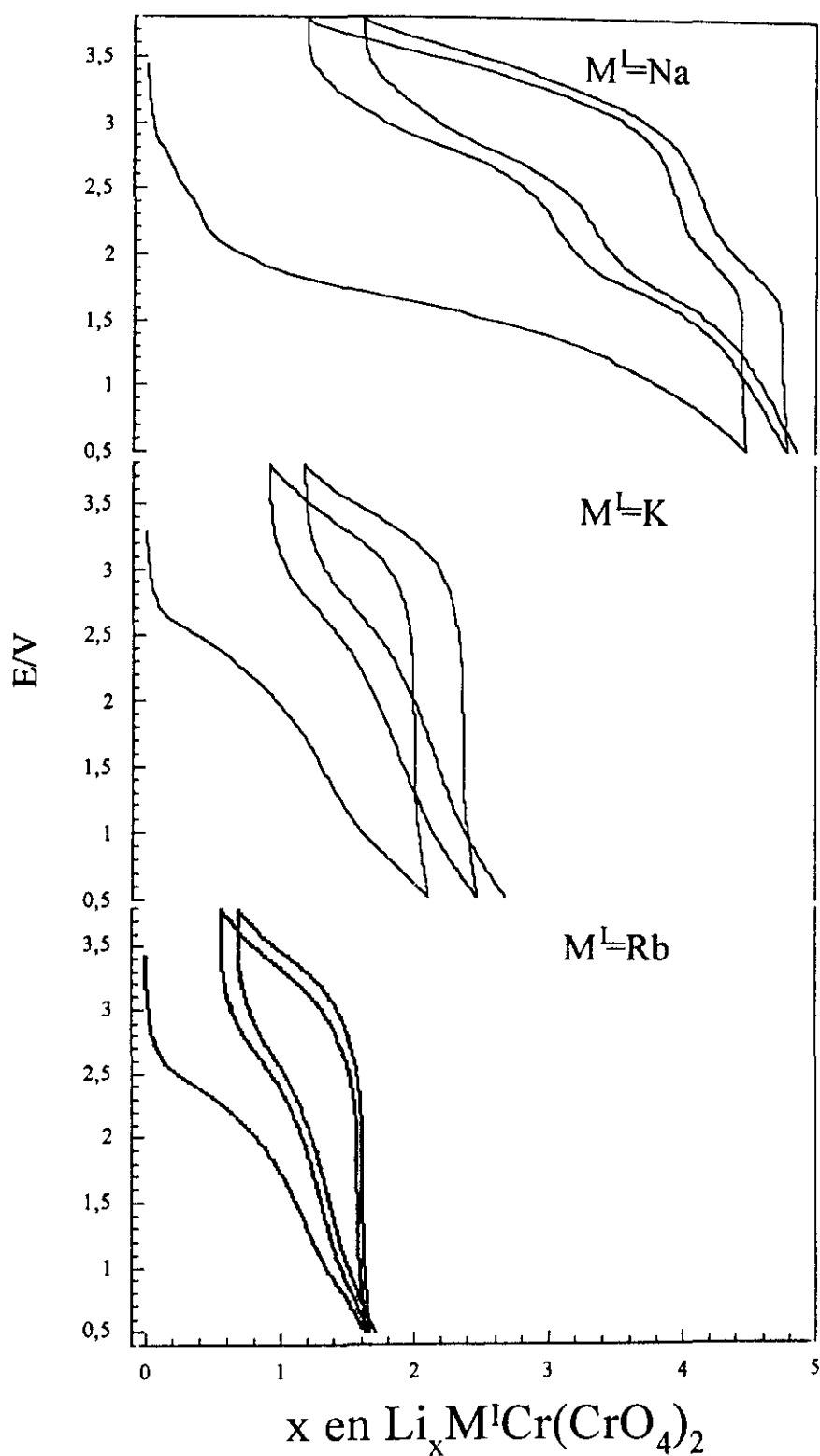


Figura. V.12.- Representación voltaje-composición entre 3.8 y 0.5V para la inserción electroquímica de litio en  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

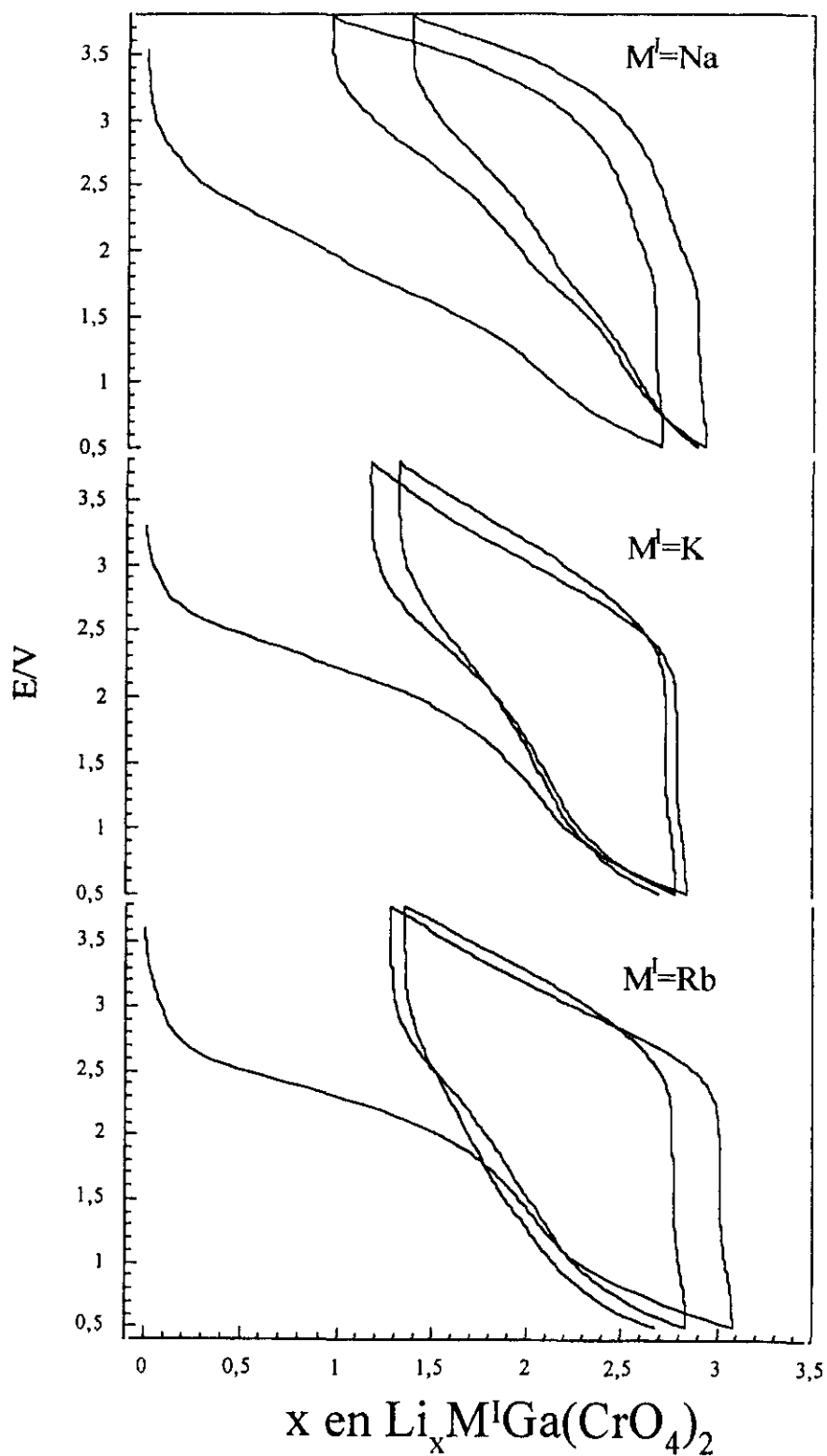


Figura. V.13.- Representación voltaje-composición entre 3.8 y 0.5V para la inserción electroquímica de litio en  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

---

En las figuras V.12 y V.13, se muestran los resultados de estos mismos experimentos, pero representándose ahora la variación del potencial frente al contenido en litio,  $x$ , para sucesivos ciclos descarga-carga.

En los compuestos  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ , durante la primera descarga de la célula se insertan 4.6 y 2.8 iones litio, respectivamente. La forma de las curvas de la primera descarga y carga es bastante diferente lo que indica que se ha producido una transformación irreversible del material durante la inserción. Durante la segunda descarga de la célula, se llegan a insertar 3.8 iones litio para el compuesto  $\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y 2.1 iones litio para  $\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ . Esta inserción es reversible, es decir, los iones  $\text{Li}^+$  se desinsertan durante la siguiente carga.

Por otra parte, se observa que la cantidad de litio que pueden intercalar los compuestos  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , (figuras V.12, V.13) es de 2.2 y 1.6 iones litio respectivamente. Los compuestos  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$  por su parte son capaces de insertar 2.8 y 3.1 iones litio respectivamente. Las curvas presentan la misma forma en estos cuatro compuestos, lo que indica que el proceso de inserción es reversible como ya se ha comentado.

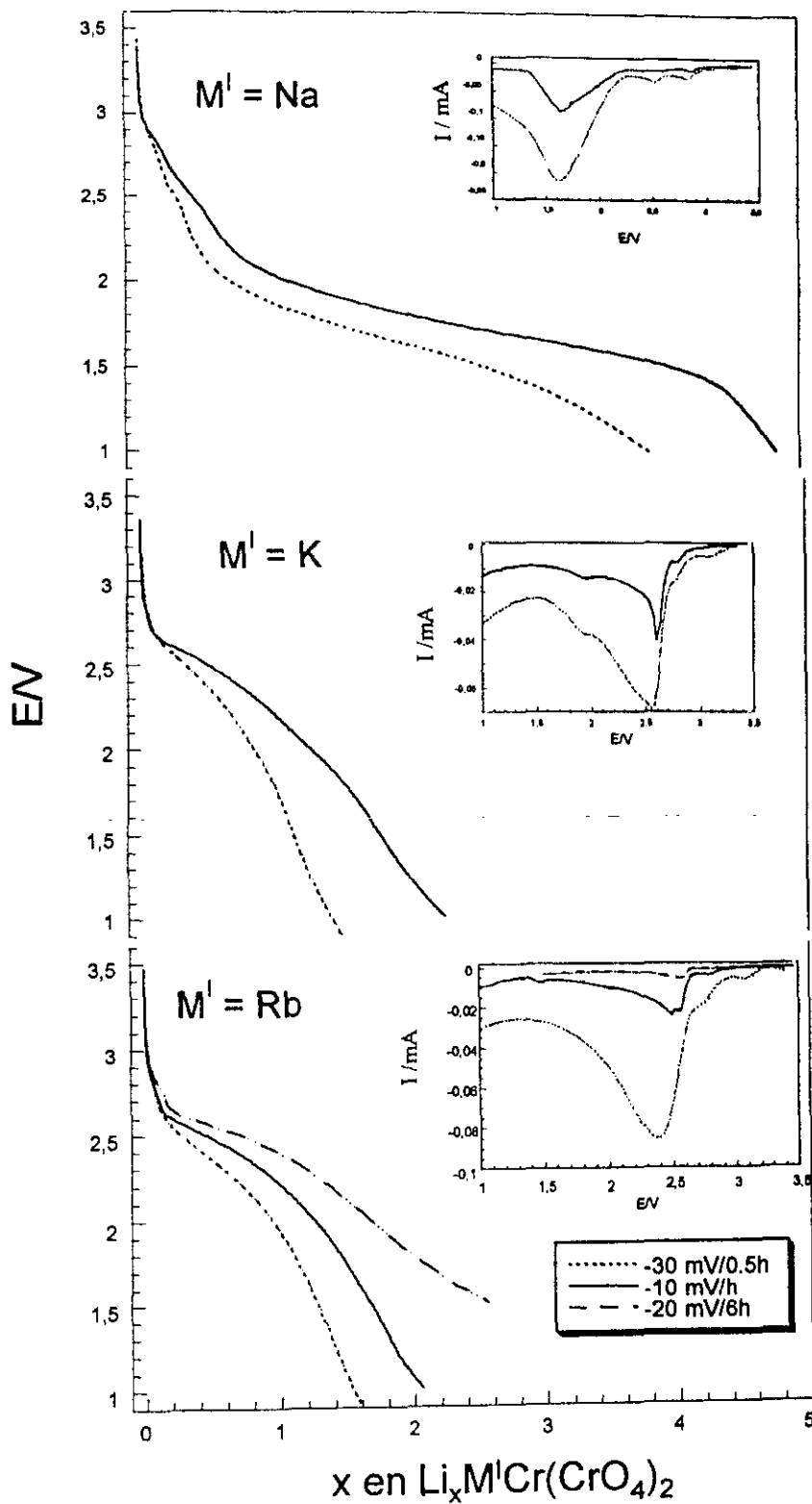
En todas las representaciones de voltaje-composición se detecta una alta polarización, ya que la resta de las áreas bajo la curva  $V-x$  de carga y descarga es grande, lo que da lugar a una considerable pérdida de capacidad en el intervalo de voltaje estudiado. Esto puede ser debido a una alta resistencia interna del electrodo o de los electrolitos, como consecuencia de una cinética lenta. Cuando se descarga la célula, la polarización hace que el voltaje sea menor que el que debería alcanzarse en una situación de equilibrio y se introduce menos litio. La capacidad es menor que la que se alcanzaría en el equilibrio, es decir, cuando la polarización fuera cero. Cuanto más lento es un experimento de descarga, más cerca se está del equilibrio y más litio se inserta, por lo que la capacidad aumenta. En este sentido, para controlar el problema de la polarización, se han realizado experimentos a distintas velocidades de inserción /desinserción.

En la figura V.14, se presentan las curvas voltaje-contenido de litio insertado para los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) a distintas velocidades. En la misma representación se detalla la variación de la intensidad de corriente frente al potencial. En la figura V.15, se muestran estas mismas curvas para la familia de compuestos  $M^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb).

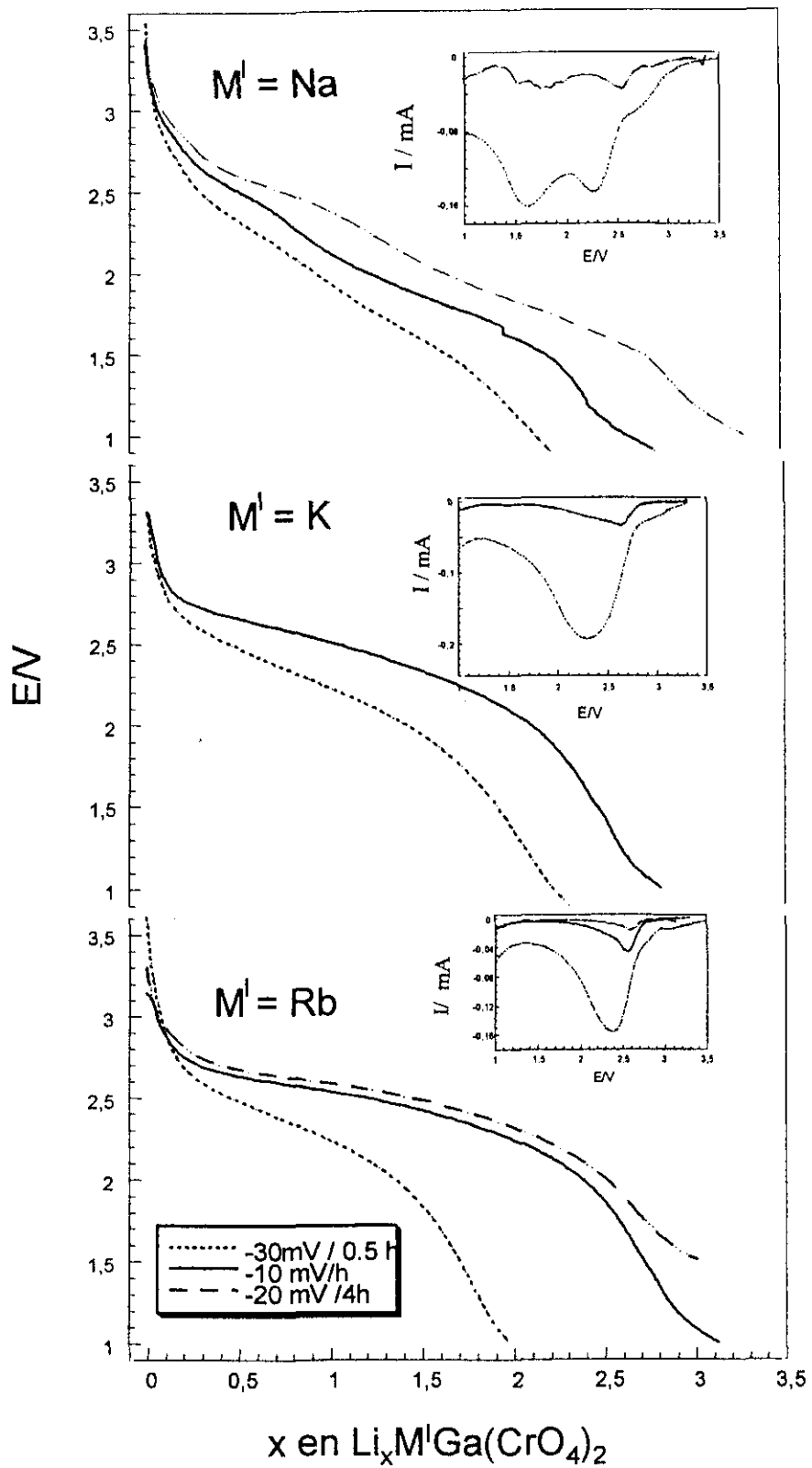
Se puede apreciar como en todos los experimentos llevados a cabo la capacidad de las células mejora cuando las velocidades de inserción/desinserción son más lentas, es decir, cuando disminuye la polarización de la celda.

En cuanto a la aplicación tecnológica de una batería, algunos parámetros como su capacidad y energía específica deben ser altos. Además, debe poseer una larga vida media, es decir, ser capaz de realizar un gran número de ciclos de carga-descarga antes de que la capacidad específica inicial disminuya significativamente. En este sentido, hemos calculado la capacidad específica, así como la energía específica de todos los compuestos a partir de las expresiones [12] y [13], descritas en el apartado II. 7 de esta Memoria. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas V.6 y V.7.





**Figura. V.14.-** Resultados de la descarga de una célula  $\text{Li}/\text{LiPF}_6$  (1M) en  $\text{DMC} + \text{EC}$  (50:50)/  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) a diferentes velocidades de inserción de  $\text{Li}^+$ . También se muestra la correspondiente representación intensidad-voltaje.



**Figura. V.15.-** Resultados de la descarga de una célula  $\text{Li/LiPF}_6$  (1M) en DMC+ EC (50:50)/  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K, Rb) a diferentes velocidades de inserción de  $\text{Li}^+$ . También se muestra la correspondiente representación intensidad-voltaje.

**Tabla V.6.-** Capacidad específica y energía específica a 10mV/h de  $M^I M^{III} (CrO_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga) ( $M^I$ : Na, K, Rb) hasta 1V vs Li.

Compuesto	Contenido en Li	Voltaje medio	Ce (Ah/Kg)	Ee (Wh/Kg)
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4.8	1.5Vm	378	567
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.8	1.5Vm	203	305
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.2	1.8Vm	174	314
KGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.8	1.8Vm	208	375
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.1	1.7Vm	146	249
RbGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.1	1.7Vm	203	346

**Tabla V.7.-** Capacidad específica y energía específica a 30mV/0.5h de  $M^I M^{III} (CrO_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga) ( $M^I$ : Na, K, Rb) hasta 1V vs Li.

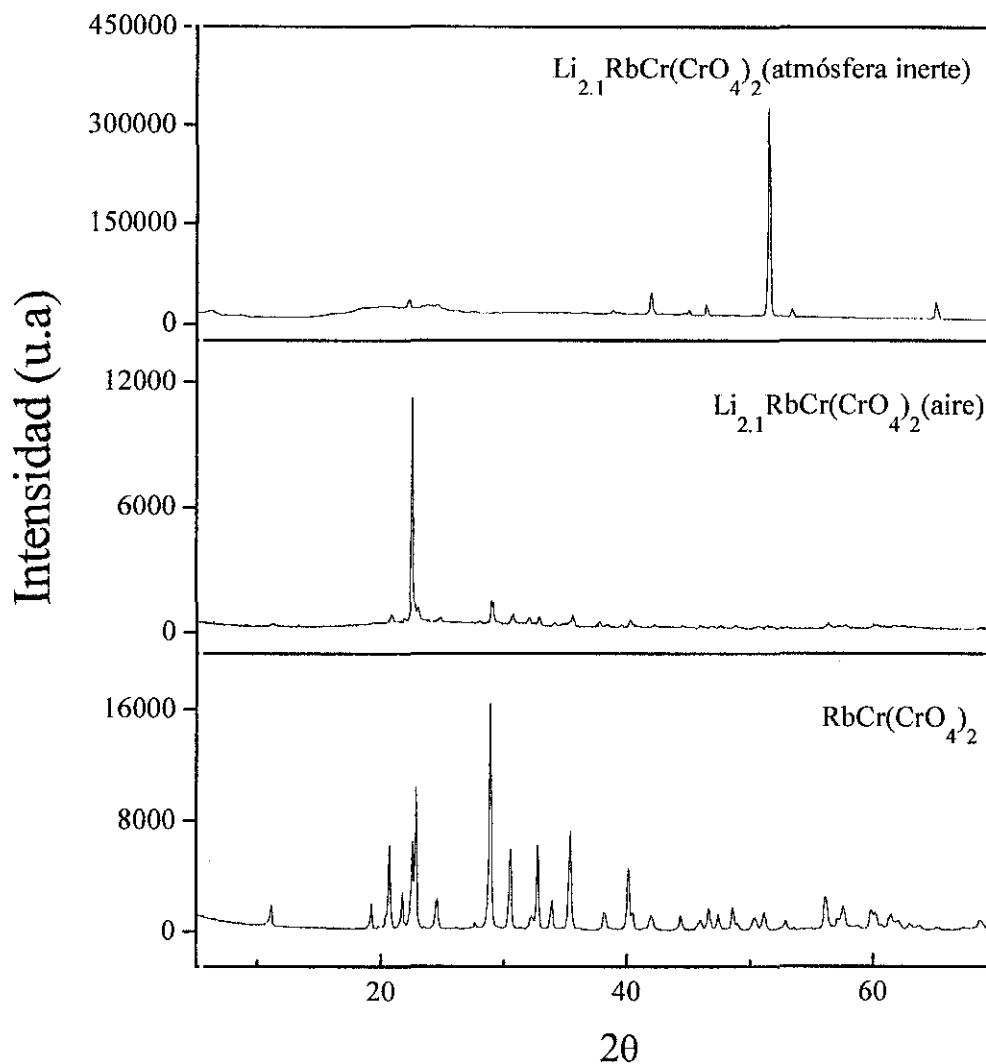
Compuesto	Contenido en Li	Voltaje medio	Ce (Ah/Kg)	Ee (Wh/Kg)
NaCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.8	1.5Vm	306	458
NaGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.1	1.5Vm	284	426
KCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.4	1.8Vm	113	203
KGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.2	1.8Vm	166	298
RbCr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	1.7Vm	106	180
RbGa(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.3	1.7Vm	150	254

Se observa que estos valores no son muy altos para los compuestos estudiados, a pesar de que en todos los casos se mejoran los resultados cuando la velocidad a la que se realizan los experimentos es menor. Por lo tanto, estos materiales no parecen ser aptos para operar como electrodos en batería de litio, ya que a los bajos valores de capacidad y energía específica, se pueden añadir dos factores que ya comentamos anteriormente: no presentan una buena ciclabilidad y poseen una elevada polarización (10). Cabe señalar sin embargo, que los compuestos de galio poseen mejores prestaciones que sus homólogos de cromo, si bien estos últimos se han mejorado con respecto a los datos de la bibliografía (8, 9).

Con fin de clarificar el papel que juega el catión  $M^{III}$  en la intercalación de litio, hemos revisado las distancias M-O en estas familias de compuestos (ver tablas III.9 y III.10 del apartado III.2.1.1). En los compuestos de galio, los tetraedros de Cr(VI) son menores y los octaedros mayores que en los compuestos de la familia de cromo. En las reacciones de inserción, la reducción del Cr(VI) produce un aumento en la distancia de enlace Cr-O y por tanto se incrementa el tamaño de los tetraedros. En los compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) donde los octaedros son mayores, la estructura debe ser más flexible permitiendo la expansión de los tetraedros. Por su parte, en la familia  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), el menor tamaño del octaedro no permite la misma expansión de los tetraedros y por tanto limita la cantidad de electrones donados al Cr(VI) en la inserción de litio. El fuerte enlace  $M^{III}$ -O puede generar un debilitamiento del enlace Cr(VI)-O y esto puede diferenciar la capacidad de acomodar litio en la estructura en las dos familias de compuestos. El carácter del enlace  $M^{III}$ -O frente a Cr(VI)-O determina indirectamente la capacidad de reducción del Cr(VI). Situaciones análogas se han encontrado en otros compuestos descritos en la bibliografía (11).

### V.3.2- Difracción de rayos-X de las muestras litiadas

La caracterización de las muestras litiadas, obtenidas tras descargar las células a 10mV/h, se ha seguido en todos los casos mediante difracción de rayos-X. En un principio, se pensó en la posible inestabilidad de las fases litiadas frente al aire por lo que se registraron los diagramas de difracción de rayos-X en atmósfera inerte. En ellos, se detectaron máximos que podían relacionarse con los del material de partida. Sin embargo debido a la gran intensidad de las reflexiones pertenecientes al portamuestras de berilio, la mayoría de las reflexiones del material litiado quedaban enmascaradas y procedimos a la recogida de datos de la muestra al aire. En la figura V.16. se recogen como ejemplo, los diagramas de difracción de rayos-X de la muestra de partida, así como los registrados en atmósfera inerte y tras exponer la muestra litiada a 3h al aire del compuesto  $Li_{2.1}RbCr(CrO_4)_2$ . Puede apreciarse que los diagramas de difracción de rayos-X no varían, por lo que la muestra parece ser estable al aire.



**Figura V.16.-** Diagrama de difracción de rayos-X de los compuestos  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , y de  $\text{Li}_{2.1}\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  en aire y atmósfera inerte.

En este sentido y con el fin de corroborar la estabilidad de las fases litiadas al aire, se realizó un seguimiento con el tiempo mediante difracción de rayos-X de los distintos compuestos litiados. En las figuras V.17. se recogen los diagramas correspondientes al compuesto  $\text{Li}_{2.1}\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , tras 3h, una semana y un mes de exposición de la muestra al aire respectivamente. Podemos apreciar como no existe variación en las reflexiones observadas.

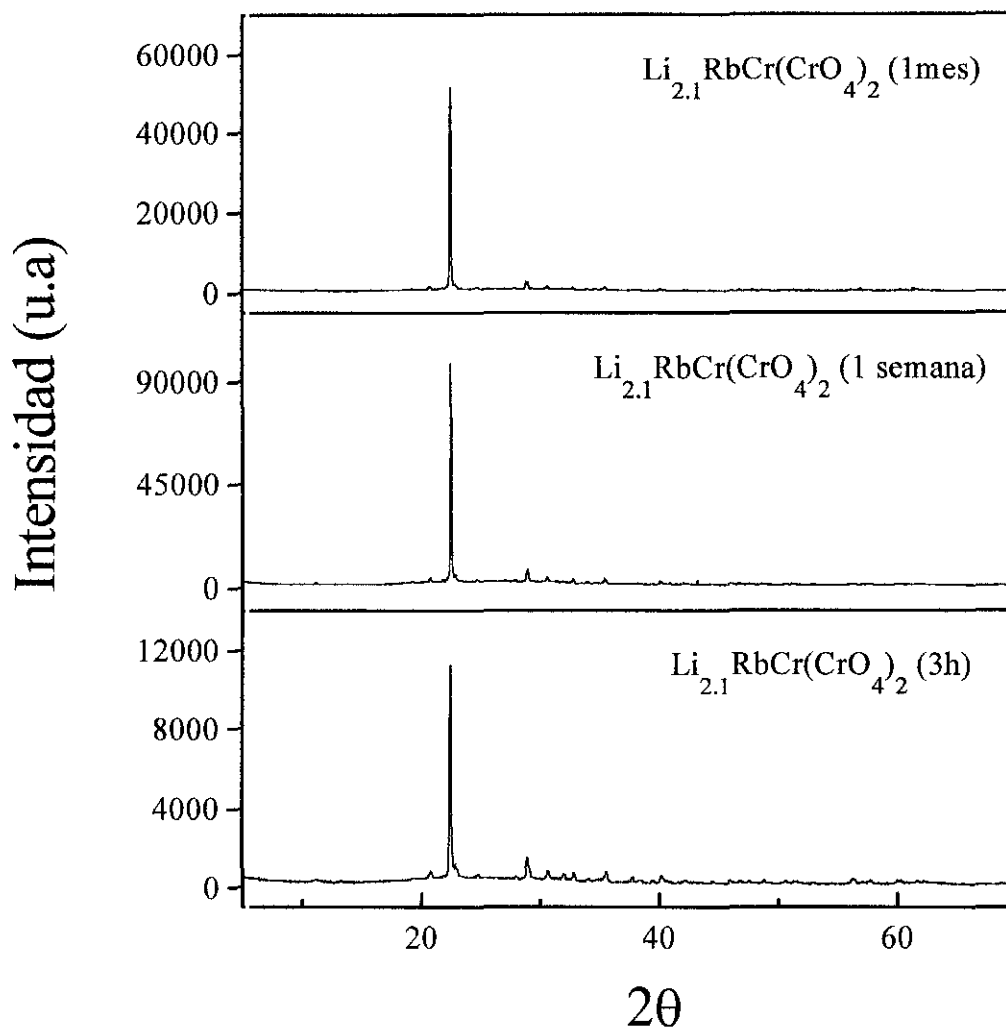


Figura V.17.- Diagrama de difracción de rayos-X del compuesto  $\text{Li}_{2.1}\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  expuesta al aire 3h, una semana y un mes.

Una vez comprobada la estabilidad de los productos litiados, en la figura V.18 y V.19, se muestran los difractogramas de los materiales de partida  $\text{M}^1\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{M}^1\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^1$ : Na, K, Rb), así como de los correspondientes compuestos litiados, tras una exposición al aire de tres horas en todos los casos.

Los diagramas indican que en los compuestos  $\text{Li}_{4.8}\text{NaCr}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{Li}_{2.8}\text{NaGaCrO}_4)_2$  se producen fuertes cambios estructurales con respecto al material de partida. Este resultado no es raro si se tienen en cuenta los diferentes procesos irreversibles que tienen lugar durante la descarga de la célula (figuras V.10 y V.11), que han de originar un compuesto muy distinto al inicial.

Para los compuestos  $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$ , la reacción de inserción parece no producir cambios significativos con respecto al material de partida, lo que está de acuerdo con el hecho de que el proceso de inserción-desinserción es reversible (figuras V.16 y V.17). Además, la reducción del Cr(VI) a Cr(V) ó Cr(IV), no debe implicar cambios estructurales importantes con respecto al material de partida, ya que el cromo en estos tres estados de oxidación se encuentra en entonos tetraédricos (12 - 14).

La estructura de los compuestos litiados de potasio y rubidio, puede describirse en base a una celda que está relacionada con la del material inicial. En las tablas V.8 y V.9, se recogen los parámetros reticulares de los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : K, Rb) y  $\text{M}^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : K, Rb) respectivamente, así como de los correspondientes compuestos litiados.

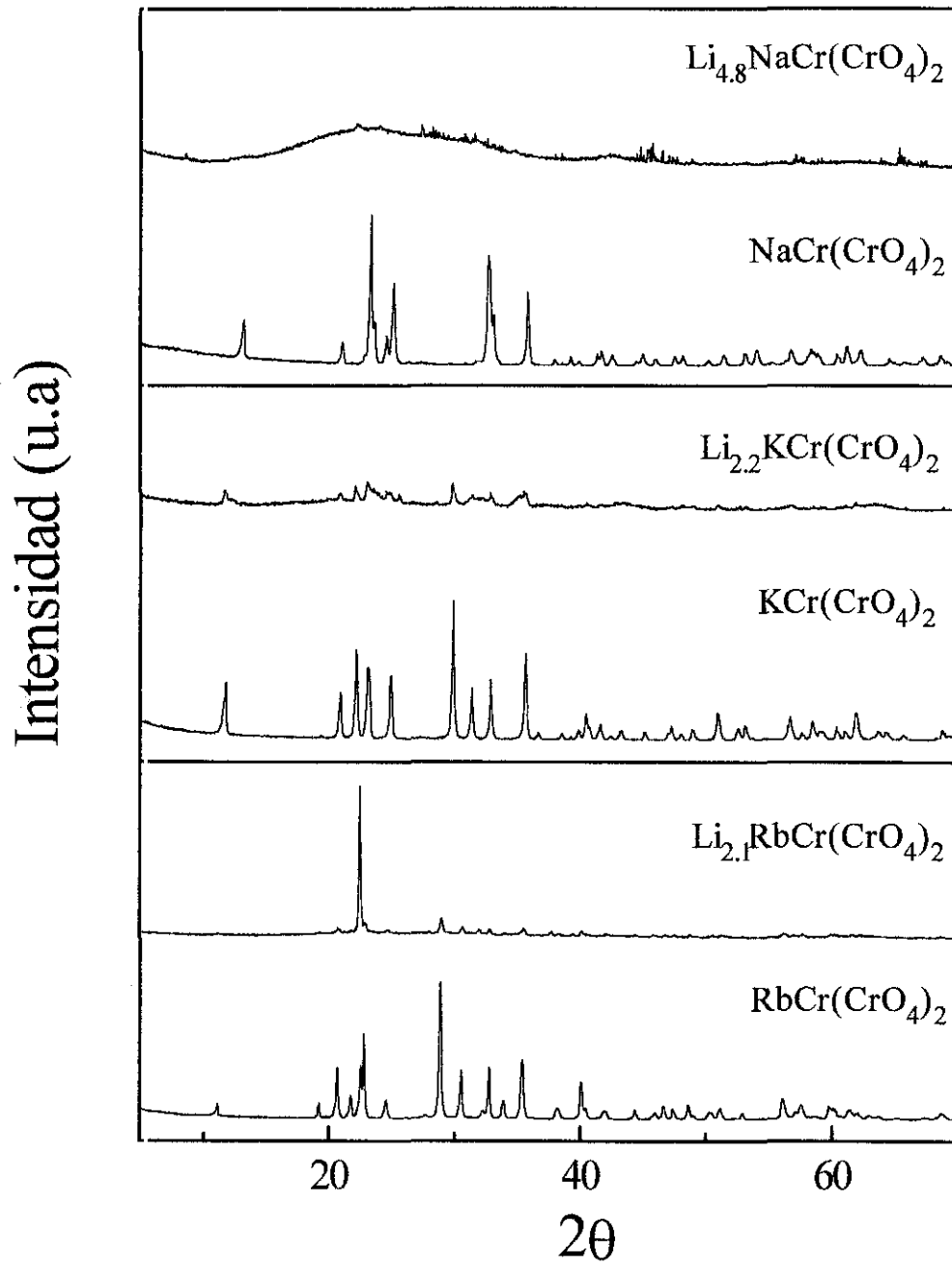


Figura V.18.- Diagrama de difracción de rayos-X de los compuestos  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) y los correspondientes compuestos litados.



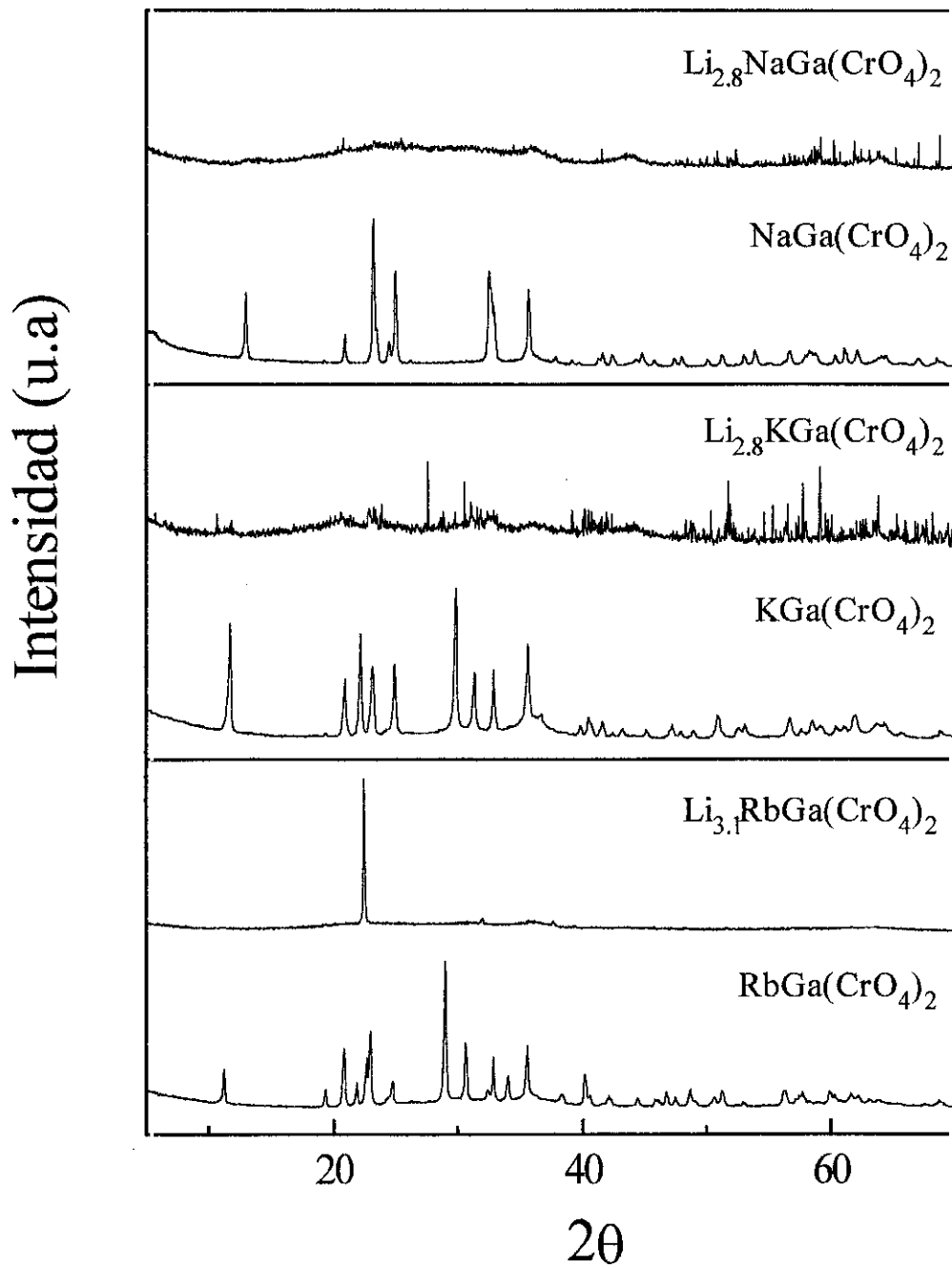


Figura V.19.- Diagrama de difracción de rayos-X de los compuestos  $\text{M}^I\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) y los correspondientes compuestos litiados.

**Tabla V.8.-** Parámetros reticulares de los compuestos  $\text{Li}_x\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : K, Rb)

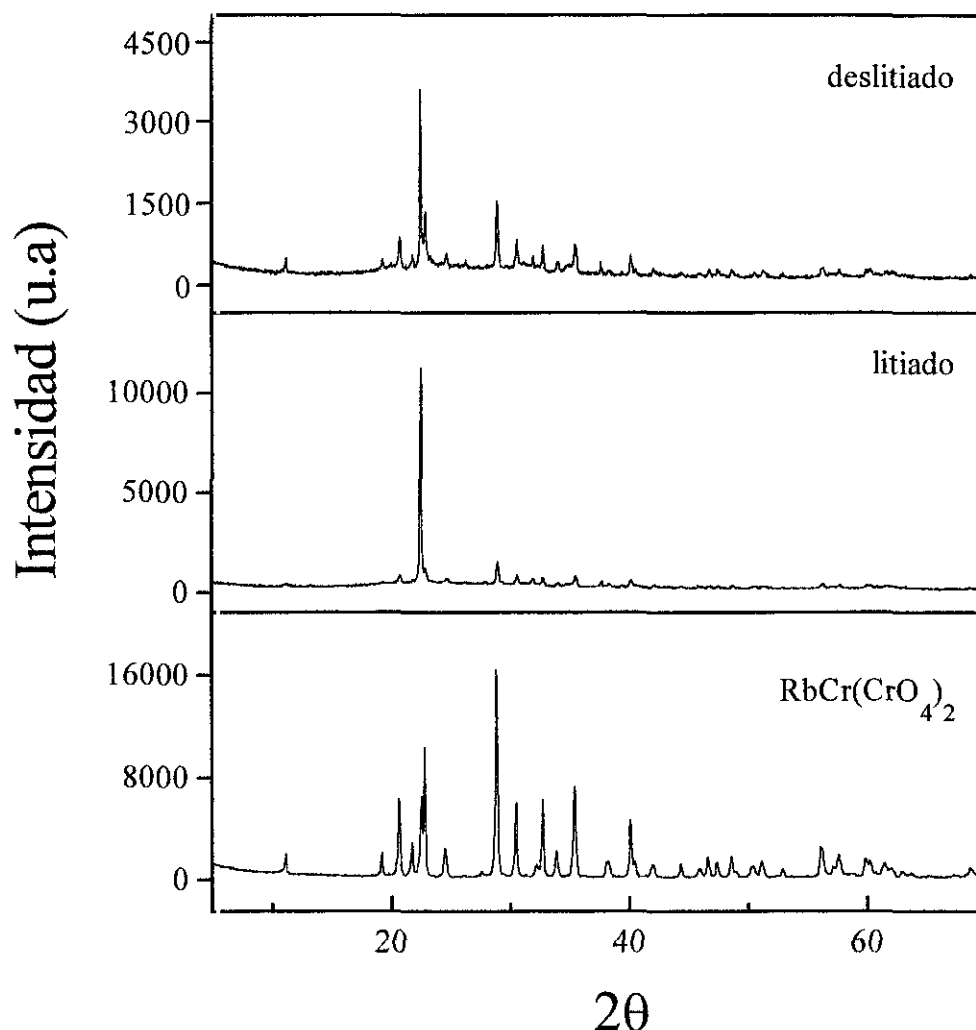
Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	8.5716 (5)	5.4625 (3)	7.6234 (5)	95.199(4)	355.477
$\text{Li}_{2.2}\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$	8.55 (2)	5.60 (2)	7.52 (2)	93.44(3)	359.56
$\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	8.6162 (6)	5.4584 (4)	7.9612 (6)	95.813(4)	372.495
$\text{Li}_{2.1}\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$	8.55 (2)	5.64 (2)	7.87 (2)	95.51(2)	377.96

**Tabla V.9.-** Parámetros reticulares de los compuestos  $\text{Li}_x\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : K, Rb)

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	8.700 (1)	5.4612 (3)	7.6343 (7)	95.184(6)	355.84
$\text{Li}_{2.8}\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	8.61 (1)	5.426(6)	30.13 (3)	95.32(2)	1403.40
$\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$	8.5974 (7)	5.4576 (4)	7.9595 (7)	95.927(6)	371.47
$\text{Li}_{3.1}\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$	8.364 (2)	5.66 (2)	8.12 (2)	94.02(2)	383.49

Dada la baja calidad de los datos experimentales, los parámetros de celda de los compuestos litiados se han determinado empleando el programa AFFMA (15), ya que resulta imposible utilizar otros programas más precisos. Se observa que tanto en la serie  $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K, Rb) como en la familia  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K, Rb) el volumen de la celda unidad es siempre mayor en los compuestos litiados que en los compuestos de partida. Este hecho está de acuerdo con lo publicado para otros compuestos (16-18).

Finalmente, para corroborar la reversibilidad de la reacción de inserción en estos compuestos, los diagramas de difracción de rayos-X de  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$  inicial, litiado y deslitiado se muestran en la figura V.20. Puede observarse como los tres difractogramas presentan las mismas reflexiones, por lo que podemos decir que el proceso es claramente reversible, si bien hay una pérdida de capacidad asociada a la cinética de la reacción.



**Figura V.20.-** Diagrama de difracción de rayos-X del compuesto  $\text{RbCr}(\text{CrO}_4)_2$ , al final de la etapa de la de descarga (litiado) y de carga (deslitiado).

### V.3.3.- Caracterización magnética de las muestras litiadas

En el intervalo de voltaje estudiado, parece que la inserción /desinserción de  $\text{Li}^+$ , conlleva a la reducción/oxidación del Cr(VI) del grupo cromato presente en todas las muestras de partida. Con el fin de estudiar la variación del estado de oxidación del Cr(VI) en estos compuestos, se realizó la caracterización magnética de los materiales litiados

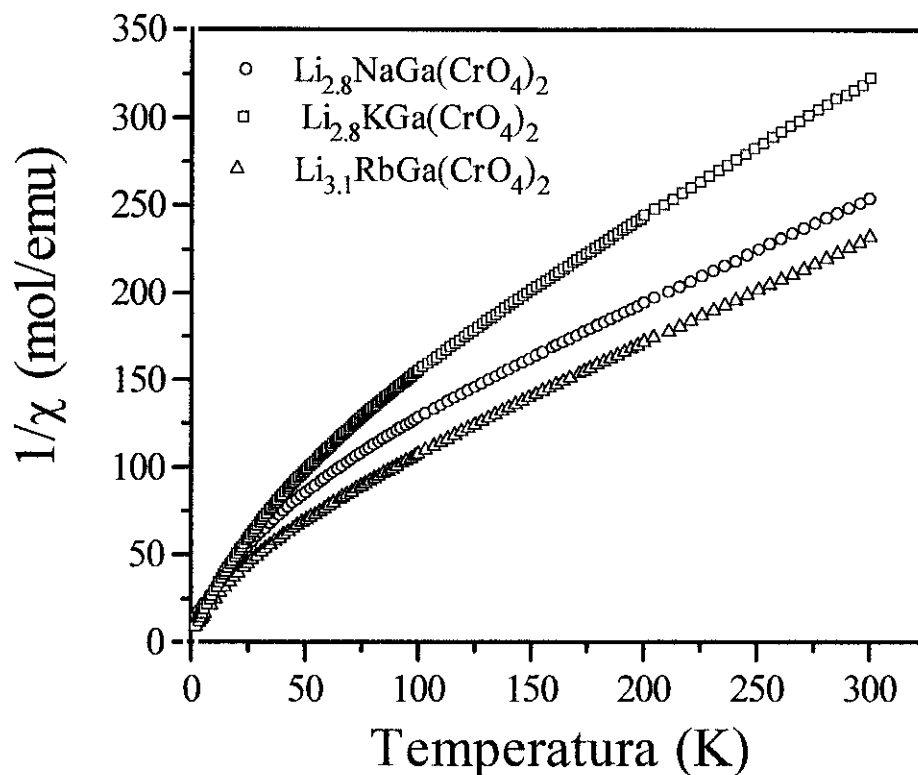
Debido a que el  $\text{Ga}^{3+}$  es un catión diamagnético, resulta más fácil interpretar el comportamiento magnético en esta familia de compuestos, ya que toda la contribución al momento magnético será debida al cromo en sus diferentes estados de oxidación. En la figura V.21, se representa la variación de  $1/\chi$  frente a T, para los compuestos litiados de  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K, Rb). Hemos empleado en todos los casos, los mismos compuestos que para la caracterización mediante rayos-X. En la tabla V.10, se muestran los valores experimentales de las constantes de Curie ( C ) y de Weiss (  $\theta$  ) y del momento magnético experimental ( $\mu$ ) para los compuestos estudiados.

**Tabla V.10.-** Momento magnético, constantes C y  $\theta$  así como la relación ( $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+}$ ) para los compuestos  $\text{Li}_{2.8}\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$   $\text{Li}_{2.8}\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{Li}_{3.1}\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$

Compuesto	$\mu$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$C_{\text{exp}}$ (emuK/mol)	% ( $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+}$ ) *	$\theta_{\text{exp}}$
$\text{Li}_{2.8}\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$	3.51	1.54	37/63	-96.4
$\text{Li}_{2.8}\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$	3.06	1.17	66/34	-84.21
$\text{Li}_{3.1}\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$	3.52	1.55	41/59	-64.83

\* % calculado considerando  $C(\text{Cr}^{5+})=0.37\text{emuK/mol}$  y  $C(\text{Cr}^{4+})=1\text{emuK/mol}$

De estos datos podemos deducir que el estado de oxidación medio del cromo en los compuestos litiados es 4.5, lo que confirma la reducción del Cr(VI) del grupo cromato a Cr(V) y Cr(IV). Se ha descartado la reducción a Cr(III) ya que como hemos comentado anteriormente, en el caso de los compuestos de potasio y rubidio, la estructura del material litiado parece estar relacionada con la del material de partida, y la presencia de Cr(III) produciría un cambio de coordinación de una parte de los octaedros de Cr(VI) a tetraedros.



**Figura 21.-** Variación de  $1/\chi$  frente a T para los compuestos  $\text{Li}_{2.8}\text{NaGa}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_{2.8}\text{KGa}(\text{CrO}_4)_2$  y  $\text{Li}_{3.1}\text{RbGa}(\text{CrO}_4)_2$ .

Por otro lado, debido a que en la familia  $\text{M}^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^I$ : Na, K, Rb) existe Cr(III), que es paramagnético, la interpretación de los resultados resulta más difícil. Aún así teniendo en cuenta la contribución del  $\text{Cr}^{3+}$  presente en los compuestos iniciales es posible detectar la presencia de Cr(V) en los compuestos litiados. La presencia de Cr(V) en las muestras litiadas, produce un cambio radical en las propiedades magnéticas de los compuestos de partida (ver apartado V.1).

---

En la figura V.22 , se ha representado la variación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para los compuestos de iniciales  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y para los correspondientes materiales litiados. En todos los casos se destruye el orden antiferromagnético, tanto intra como interlaminar, del material de partida, ya que no se observan máximos en la variación susceptibilidad de los compuestos litiados. En el compuesto de partida el superintercambio  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  ocurre entre los  $\text{Cr}^{3+}$  de los octaedros, mientras que en los litiados existe un catión paramagnético en el entorno tetraédrico. De forma que el camino a través del cual tiene lugar la interacción es bastante más complejo,  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{5+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ .

En resumen, las medidas magnéticas de los materiales litiados confirman la reducción del Cr(VI) tetraédrico a estados de oxidación inferiores Cr(IV) y Cr(V) lo que da lugar a un comportamiento muy diferente del que presentaban los compuestos iniciales  $M^I M^{III}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga) ( $M^I$ : Na, K, Rb).

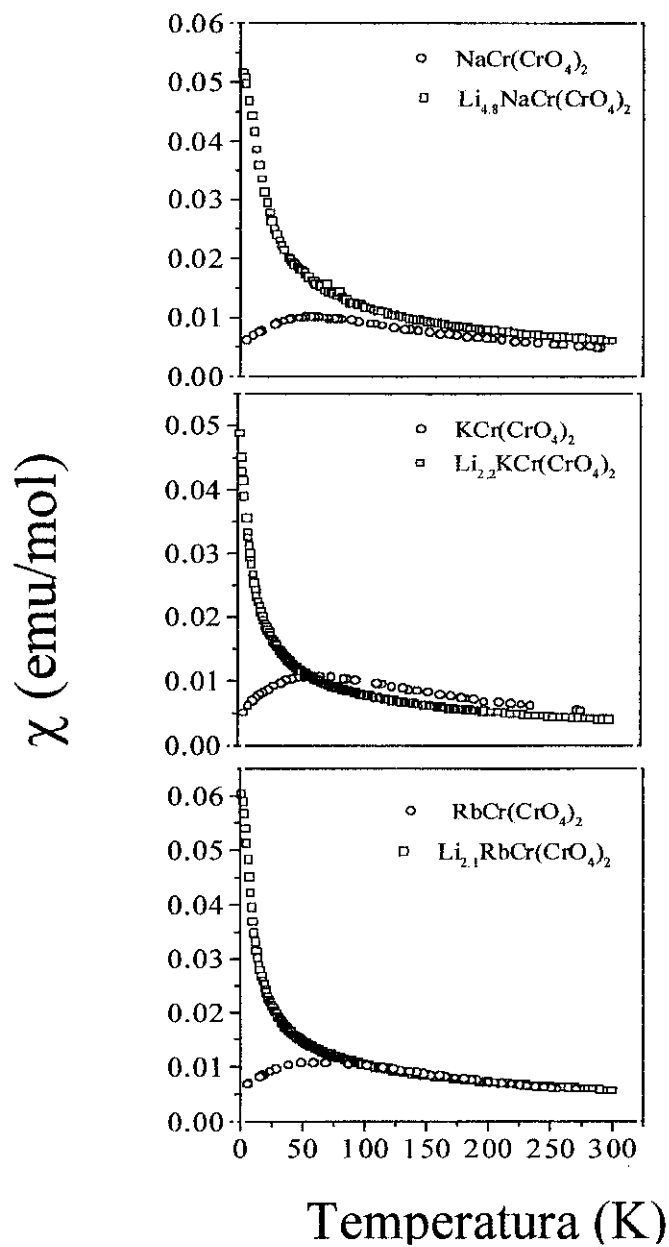


Figura 22- Variación de  $\chi$  frente a T para los compuestos iniciales  $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Na, K, Rb) y los correspondientes compuestos litiado.

---

**V.4.- Bibliografía**

- 1.- P. B. Macedo, C. T. Moynihan y R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 174, (1976).
- 2.- Y. Hodge, M. D. Ingram y A. R. West, *Electroanal. Chem.*, **74**, 125, (1976).
- 3.- A. Doi, *Solid State Ionics*, **31**, 227, (1988).
- 4.- J. Ross Macdonald "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, (1987).
- 5.- R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751, (1976).
- 6.- A. K. Jonscher, *Phys. Sta. Sol.*, (a), **32**, 665, (1975).
- 7.- A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673, (1977).
- 8.- R. Koksang, S. Andersen, K. West, B. Zachau-Christiansen y S. Skaarup, *Solid State Ionics*, **28**, 868 (1988).
- 9.- R. Koksang, D. Fauteux, P. Norby y K. A. Nielsen, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 598 (1989).
- 10.- C. Julien, G. Nazri, "Solid state batteries: Materials Design and optimization", Kluwer Academic publisher, 1994.
- 11.- S. Deis, E. Baudrin, M. Touboul y J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4099 (1997).
- 12.- J. Leppä-Aho y J. Valkonen, *J. of Solid State Chem.*, **92**, 136 (1991).
- 13.- J. Choy, G. Demazeau, J. Dance, S. Byeon y K. A. Müller, *J. of Solid State Chem.*, **109**, 289 (1994).
- 14.- W. Bensch, B. Sander, O. Helmer y C. Näther, *J. of Solid State Chem.*, **92**, 136 (1991).
- 15.- J. Rodríguez Carvajal, "AFFMA: Calcul des distances reticulaires avec tri affinement des parameters de maille", (1995).
- 16.- R. Jones y W. R. McKinnon, *Solid State Ionics*, **45**, 173 (1991).
- 17.- J. N. Reimers y J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
- 18.- M. E. Arroyo y de Dompablo, F. García Alvarado, E. Morán, C. Prieto y H. Fuess, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 31, (1998).





## **VI.- CONCLUSIONES**



## VI.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados en esta Memoria, hemos establecido las siguientes conclusiones:

**I.-** Se han obtenido por primera vez los compuestos de la familia  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y las disoluciones sólidas  $KCr_{1-x}Ga_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $KCr_{1-x}Fe_x(CrO_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Además se han sintetizado los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $M^I Fe(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K,) mediante una vía de síntesis diferente a la reportada en la bibliografía.

**II.-** Se ha resuelto la estructura cristalina de los nuevos compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb), que ha resultado ser la misma que la que poseen el resto de compuestos estudiados en esta Memoria. Todos los compuestos  $M^I M^{III}(CrO_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga, Fe) ( $M^I$ : Na, K, Rb), tienen una estructura laminar, que es similar a la del mineral yavapaíta  $KFe(SO_4)_2$  de simetría monoclinica y grupo espacial C2/m. La estructura está formada por octaedros  $M^{III}O_6$  que se unen por los vértices a tetraedros  $CrO_4^{2-}$ . Los iones alcalinos se encuentran situados en el espaciado interlaminar. A medida que aumenta el tamaño del catión alcalino se produce un aumento de los parámetros reticulares **a** y **c** mientras que el parámetro **b** disminuye ligeramente. Además, las láminas se deforman o corrugan en la dirección **a** de la estructura para acomodar al ion alcalino, siendo esta deformación tanto mayor cuanto menor es el tamaño del ion alcalino.

**III.-** La estabilidad térmica de los compuestos  $M^I M^{III}(CrO_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga, Fe) ( $M^I$ : Na, K, Rb), es relativamente baja ya que estos descomponen a temperaturas cercanas a 450°C. La reacción de descomposición conlleva la pérdida de oxígeno, y la formación de una mezcla de óxidos.

IV.- Los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) y  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  presentan interacciones antiferromagnéticas bidimensionales del tipo triángulo isósceles en el intervalo de temperaturas entre 40 y 60K. Cada  $M^{3+}$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) de un octaedro interacciona con los seis vecinos  $M^{3+}$  más próximos dentro del plano **ab** de la estructura a través de los oxígenos que comparte con los tetraedros  $\text{CrO}_4^{2-}$ . A temperaturas en torno a 10K se produce en todos los compuestos estudiados un orden magnético tridimensional, es decir, además del orden magnético intralaminar se producen interacciones magnéticas entre los iones  $M^{3+}$  de las láminas contiguas. El carácter bidimensional parece más pronunciado en los compuestos de cromo que en los de hierro. A medida que aumenta el tamaño del ion alcalino las interacciones tridimensionales se producen a menor temperatura ya que los iones magnéticos están situados a mayor distancia.

V.- Todos los compuestos de la familia  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) presentan desviaciones de la linealidad en las medidas  $M$  vs  $H$  que se pueden atribuir a una transición metamagnética.

VI.- Las disoluciones sólidas  $\text{KCr}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.33, 0.5$ ) y  $\text{KCr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{CrO}_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) poseen un comportamiento ferromagnético, que es mayor a medida que aumenta el grado de sustitución  $x$ .

VII.- Se ha resuelto la estructura magnética del compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ , se mantiene inalterada entre 19K y 1.5K con un vector de propagación  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  y un momento magnético por ion  $\text{Fe}^{3+}$  de  $4.07 (5)\mu_B$  a 1.5K. La estructura magnética puede describirse como formada por planos **ac** ordenados ferromagnéticamente, que se apilan antiferromagnéticamente con los momentos alineados a lo largo de **b**. Los compuestos  $M^I\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) también presentan ordenamiento antiferromagnético tridimensional, diferente al que presenta el compuesto  $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$  como se deduce de su diferente vector de propagación. El vector de propagación asociado a la estructura magnética de los compuestos de cromo es  $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$  por lo que la celdilla magnética no coincide con la celdilla nuclear o cristalográfica

VIII.- Los compuestos  $M^I Ga(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) se comportan como conductores iónicos, debido al movimiento de los iones alcalinos situados entre las láminas. Los mejores valores de conductividad y de energía de activación se han obtenido para el compuesto de sodio. El estudio de las propiedades eléctricas de los compuestos  $M^I Cr(CrO_4)_2$  ( $M^I$ : Na, K, Rb) parece sugerir que se trata de conductores mixtos (iónico y electrónico); la conductividad electrónica parece ser debida a movimiento por saltos "hopping" y no por cargas libres

IX.- Los compuestos  $M^I M^{III}(CrO_4)_2$  ( $M^{III}$ : Cr, Ga) ( $M^I$ : Na, K, Rb), tienen la posibilidad de intercalar iones litio en sus estructuras. La intercalación conlleva a la reducción de Cr(VI) del grupo cromato a estados de oxidación inferiores como Cr(V) ó Cr(IV). En el caso de los compuestos de sodio, la intercalación de litio es en una parte irreversible y en parte reversible, por lo que antes de la reducción del Cr (VI), la estructura se destruye.

En los compuestos  $KCr(CrO_4)_2$ ,  $RbCr(CrO_4)_2$ ,  $KGa(CrO_4)_2$  y  $RbGa(CrO_4)_2$ , la reacción de intercalación es reversible, y los compuestos litiados presentan analogías estructurales con respecto a los materiales de partida. El hecho de que sólo tenga lugar la reducción de Cr(VI) a Cr(V) ó Cr(IV) no implica cambios estructurales importantes debido a que el cromo en estos tres estados de oxidación se encuentra en entorno tetraédrico.

La intercalación de litio en todos los compuestos, cambia completamente las propiedades magnéticas de los compuestos de partida.