
Nuevos Materiales con potenciales
propiedades Magnetoeléctricas:
Influencia de los cationes
de los bloques *d* y *f*



TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Lic. Fernando Pomiro

INFIQC-Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo 2016

Documento maquetado con T_EX_S v.1.0+.

Nuevos Materiales con potenciales
propiedades Magnetoeléctricas:
Influencia de los cationes
de los bloques *d* y *f*

Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias Químicas

Lic. Fernando Pomiro

Director: Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Co-Director: Prof. Dr. Rodolfo D. Sánchez

INFIQC-Departamento de Fisicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo 2016

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y la co-dirección del Prof. Dr. Rodolfo D. Sánchez, y se presenta a consideración de dicha facultad para optar por el título de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Co-director:

Prof. Dr. Rodolfo D. Sánchez

Comisión evaluadora:

Prof. Dra. Laura I. Rossi

Prof. Dr. Manuel A. Pérez

Evaluador externo:

Prof. Dra. Adriana C. Serquis

*A mis padres Mónica y Armando
y a mi hermana Mariana, por estar siempre.*

*A Pame,
por recorrer junto a mi este camino.*

Agradecimientos

*Estar preparado es importante, saber esperar lo es
aún más, pero aprovechar el momento adecuado
es la clave de la vida.*

Arthur Schnitzler

Luego de estos años de trabajo no son pocas las personas e instituciones a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han brindado. Considero que sin ellas hubiera sido imposible la culminación de esta tesis doctoral, que lejos está de ser un logro personal, y nada podría haber sido posible sin su aporte imprescindible.

En primer lugar quiero agradecer a mi PAÍS, en el cual uno se siente afortunado de poder hacer ciencia, y en particular a todos sus habitantes, porque en definitiva, fueron ellos los que me permitieron recibir una educación de calidad y de manera gratuita. Ojalá algún día pueda retribuir de algún modo todo lo brindado.

A la Facultad de Ciencias Químicas y la Universidad Nacional de Córdoba por brindarme un espacio donde poder formarme y desarrollarme no sólo en el área de la química sino en la vida en general.

Al Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) y al Departamento de Físicoquímica, por brindarme sus instalaciones para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme posibilitado el desarrollo de la tesis a través de las becas de posgrado y los subsidios otorgados.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por los subsidios otorgados a los proyectos que incluyen el presente trabajo de tesis.

A mi director Raúl y co-director Rodolfo. En primer lugar por brindarme la invaluable oportunidad de trabajar bajo su dirección. Por estar siempre presentes, por su inagotable energía y entusiasmo, por su confianza y paciencia y por comprometerse muy seriamente con mi formación.

Por guiarme y darme la libertad suficiente para poder desarrollarme en el ambiente científico. Además de considerarlos excelentes académicamente, destaco, por sobre todas las cosas, su vocación, sus valores humanos y las enseñanzas que me dejaron, que sobrepasan lo científico. Las palabras no alcanzan para expresar lo agradecido y lo afortunado que me siento por haber trabajado bajo su dirección.

A Laura Rossi y Manuel Pérez, miembros de la comisión de tesis. Por la siempre amable predisposición mostrada y por acceder tan gentilmente a la corrección del manuscrito. Gracias por sus aportes y por el tiempo invertido.

A Adriana Serquis, que cordialmente accedió a ser miembro del tribunal examinador como evaluador externo, por su interés y sus discusiones enriquecedoras.

A Elisa, quien fue mi primer maestra en el grupo de Nuevos Materiales dirigiendo mi trabajo final de licenciatura y hoy, además de seguir siendo una de mis principales consultoras científicas, me honra con su amistad.

A Juan (De Paoli), por su amistad y su inagotable paciencia ante todas mis consultas. Gracias por poner todo tu conocimiento a mi disposición en las infinitas discusiones a lo largo de esta tesis.

A Ceci, por ser siempre una persona de consulta ante cualquier problema que surja, ya sea científico o sobre cualquier otro aspecto de la vida. Gracias por tu amistad y por ser en cierta forma la “madre” de todos (al menos de los más jóvenes) en el grupo de Nuevos Materiales.

A los demás miembros del grupo de Nuevos Materiales, Vale, Diana, Juan Pablo y Ale por su compañerismo y por hacer de las oficinas y del laboratorio un lindo lugar para trabajar. Gracias por su amistad y por toda la ayuda brindada en estos años.

A Germán, quien ya no es parte del grupo de Nuevos Materiales pero que me sigue honrando con su amistad. Gracias por todos los almuerzos y charlas sobre la vida compartidos.

A Diego (Franco) y Valeria (Fuster), quienes fueron partes del grupo durante gran parte de mi tesis. Les agradezco las discusiones científicas y los aprendizajes compartidos.

Tuve la suerte de tener unos compañeros de trabajo que, además de ser muy buenos científicos, son excelentes personas. Gracias por las infinitas discusiones de datos y por su paciencia.

A Ileana y Ale (quien, por suerte, hoy en día es parte del grupo de Nuevos Materiales), practicantes que pasaron por el grupo y brindaron una ayuda invaluable en la síntesis y caracterización estructural de algunos de los compuestos presentados en esta tesis. Gracias por el trabajo realizado y por todas las cosas que aprendimos juntos.

A Vivian Nassif, por la cálida recepción, por hospedarme, orientarme y guiarme durante mi estadía en Grenoble. Por su inestimable asistencia en las líneas de difracción del Instituto Laue-Langevin para la realización de los experimentos de difracción de neutrones y por todos los patrones que ella midió en sus “tiempos libres”.

A Diego (Gil), por todas las colaboraciones realizadas y, por sobre todas las cosas, por brindarme su amistad.

A Javier (Lohr), por su incalculable ayuda en las mediciones de las propiedades magnéticas y dieléctricas de los materiales sintetizados. Por trabajar a mi lado durante mis estadias en Bariloche, por la muy buena predisposición y por enseñarme tantas cosas.

A todos los integrantes de Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, por hacerme sentir de la mejor manera posible durante mis estadias en su laboratorio.

A Christine Martin y José Antonio Alonso, por las medidas realizadas y por estar siempre predispuestos ante cualquier consulta o duda que les planteara. Gracias por su simpleza y sus aportes.

A todos los maestros y profesores que tuve a lo largo de mi vida. De todos ellos me llevo enseñanzas y conocimiento. En especial me gustaría agradecer a Jorge, mi profesor de química en los últimos años del secundario, quien supo alimentar el amor por la ciencia que por aquella época comenzaba a crecer en mí.

A todos los alumnos que me “sufrieron” durante estos cinco años, por haber sido una parte muy importante de mi formación.

A todos los amigos que coseché en todos estos años en la universidad, Fede (Hernandez), Juan Pablo, Omar, Fede (Soria), Chino, Javi (Barrera), Joaquín, Javi (Sánchez), Laura, Micki, Wil, Fausto, Oscar, Luis, Nico, Benja, Esteban, Mati y seguro algunos más que me estoy olvidando.

Sin dudas el agradecimiento más grande de todos es a mis padres, Mónica y Armando. Si jamás me he sentido solo en este mundo fue porque ellos siempre han estado a mi lado. Gracias por darme educación, un hogar donde crecer, permitirme equivocarme, desarrollarme y enseñarme a darle valor a las cosas, no por lo que valen, sino por lo que significan. Son mi ejemplo a seguir y no me alcanzan las palabras para agradecerles todo lo que hacen por mí a diario.

A mi hermana Mariana, quien es otro pilar fundamental en mi vida. Gracias por estar siempre, por compartir hogar conmigo durante la mayor parte de esta tesis y por aguantarme.

A mi amor Pamela, por recorrer junto a mí este camino y demostrarme que es más fácil de esa forma. Por ser mi sostén, por aguantarme y demostrarme tu amor a diario. Ojalá podamos

seguir transitando a la par esta gran aventura que es la vida. También te agradezco los dibujos que me hiciste para la tesis y por enseñarme a manejar el inkscape.

A mis abuelas, Amanda y Ana. Por enriquecerme con sus historias y enseñanzas y por haber tenido un papel tan importante en mi crianza. También por malcriarme y consentirme.

A mis perros Tomi (quien me acompaña en el fondo de mi computadora durante toda la tesis), Nina y Piki, por recibirme con saltos y ladridos cada vez que llego a mi querido Jovita, sin importar el tiempo que haga que no voy.

A mi tío y padrino Hugo, que aunque ya no está físicamente con nosotros siempre va a ocupar un lugar muy importante en mi corazón. Él es otro de mis modelos a seguir.

A mi primo, amigo y colega Fede, por abrirme las puertas de su casa en cada una de mis estadias en Bariloche y hacerme sentir como en casa. Y por supuesto, por siempre estar dispuesto para ir a tomar una cuantas cerveza.

A mis amigos de toda la vida, Piono, Marcelo, Nahue, Danilo, Fede, Luis, Bocha, Eli, Ber, Nico, Nacho, Seba y Gringo. Porque pasa el tiempo y siguen incondicionales y a pesar del tiempo nuestra amistad sigue intacta. Ojalá que nunca se acaben esos asados con largas charlas (en las que muchas veces terminamos peleando) y por muchos momentos compartidos más. También quiero agradecer a mis amigas Lali, Eliana y Mechi.

A todos mis tíos, tías, primos y primas, por estar siempre que se los necesita y por su apoyo constante.

En la cuestión de los agradecimientos, siempre fui de la opinión de que uno se queda corto. Es bastante difícil poner a todos los amigos, conocidos y afines (sin olvidarse de ninguno) que con su granito de arena hacen posible que uno siga adelante día a día. Así que a todos ellos, nombrados o no, sepan que siempre tendrán mi reconocimiento.

Resumen

Un material multiferroico es aquel que presenta simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo. El objetivo general de esta tesis consiste en diseñar, sintetizar y caracterizar por diversos métodos nuevos materiales con potenciales propiedades ferroeléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas (o multiferroicas) que, en un futuro, puedan ser aplicados en algún dispositivo tecnológico. Para ello se utilizaron diferentes métodos sintéticos para la obtención de óxidos inorgánicos, entre los que se incluyen el método de sol-gel, el método de co-precipitación y de descomposición térmica de complejos inorgánicos, tratamientos a altas temperaturas y altas presiones de oxígenos, entre otros. Se logró la síntesis exitosa de un gran número de nuevos compuestos, no informados previamente, los cuales fueron agrupados en cuatro familias estructurales: RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm, Gd, Eu, Tb, Ho}$ y Er), $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy}$ y Tb) y $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy}$ y Tb). Todos los compuestos sintetizados fueron exhaustivamente estudiados en lo que respecta a su estructura cristalina y magnética y a sus propiedades magnéticas y eléctricas utilizando una gran diversidad de técnicas experimentales, entre las que se destacan la difracción de rayos X y de neutrones de polvos, mediciones de magnetización vs. temperatura (y campo magnético), mediciones de permitividad dieléctrica vs. temperatura (y campo magnético) y espectroscopia Mössbauer. Entre los resultados más relevantes obtenidos en esta tesis se pueden resaltar el evidente acople magneto-dieléctrico observado en la muestra $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ por debajo de la temperatura de reorientación de espín y la aparición de ferroelectricidad a la temperatura de orden magnético en el compuesto $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Además, en los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ se encontró una muy buena correlación entre las estructuras magnéticas obtenidas y las curvas de magnetización vs. temperatura, caracterizando de una manera muy precisa las transiciones de reorientación de espín observadas en estos compuestos.

Abstract

A multiferroic material is one that has ferroelectricity and ferromagnetism simultaneously. The general aim of this PhD thesis is to design, synthesize and characterize new materials with potential ferroelectrics, magnetics and magnetoelectric properties that, in the future, can be used in some technological devices. For this purpose, different synthetic methods to obtain inorganic oxides were used, as the sol-gel method, the co-precipitation and the inorganic complex thermal decomposition methods, high temperatures and pressures treatments, among others. The successful synthesis of a large number of novel compounds (not previously reported) was achieved. They were grouped into four structural families: RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm, Gd, Eu, Tb, Ho}$ and Er), $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy}$ and Tb) and $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy}$ and Tb). All synthesized compounds were extensively studied. Crystal and magnetic structure, magnetism and electrical properties were studied using a wide variety of experimental techniques, among which were X-ray and neutron powder diffraction, measurements of magnetization vs. temperature (and magnetic field), measurements of dielectric permittivity vs. temperature (and magnetic field) and Mössbauer spectroscopy. Between the most relevant results obtained in this PhD thesis it can be highlighted the clear magneto-dielectric coupling observed in $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ below the spin reorientation temperature and the onset of ferroelectricity at the magnetic order temperature in $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Besides, a very good agreement was found between the magnetic structures and the magnetization measurements in the $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ and $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ compounds, allowing a very accurately characterization of the spin reorientation transitions observed in these compounds.

Índice

| | |
|---|-------------|
| Agradecimientos | XI |
| Resumen | XV |
| Abstract | XVII |
| Acrónimos, Abreviaturas y Símbolos | XXIX |
| 1. Marco Teórico y Objetivos | 1 |
| 1.1. Marco Teórico | 1 |
| 1.1.1. Química de Materiales | 1 |
| 1.1.2. Principios de Magnetismo y Materiales Magnéticos | 3 |
| 1.1.3. Materiales Ferroeléctricos | 13 |
| 1.1.4. Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos | 16 |
| 1.2. Objetivos | 18 |
| 1.2.1. Objetivo general | 18 |
| 1.2.2. Objetivos específicos | 18 |
| 2. Técnicas Experimentales | 21 |
| 2.1. Métodos de síntesis | 21 |
| 2.1.1. Método Cerámico Tradicional | 21 |
| 2.1.2. Método de Sol-Gel | 23 |
| 2.1.3. Método de co-precipitación | 23 |
| 2.1.4. Descomposición térmica de complejos inorgánicos | 24 |
| 2.2. Caracterización de las muestras sintetizadas | 24 |
| 2.2.1. Técnicas de difracción | 25 |
| 2.2.2. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial | 35 |
| 2.2.3. Medida de propiedades magnéticas | 36 |
| 2.2.4. Medida de resistividad eléctrica | 37 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.5. Medida de propiedades dieléctricas | 39 |
| 2.2.6. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe | 40 |
| 3. Familia RCrMnO_5 | 43 |
| 3.1. Introducción | 43 |
| 3.2. Síntesis e identificación de las fases | 45 |
| 3.3. Refinamiento de la estructura cristalina | 47 |
| 3.4. Evolución térmica de los patrones de difracción de neutrones | 56 |
| 3.5. Caracterización magnética | 57 |
| 3.6. Caracterización eléctrica y dieléctrica | 63 |
| 3.7. Conclusiones | 65 |
| 4. Familia $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 67 |
| 4.1. Introducción | 67 |
| 4.2. Síntesis e identificación de las fases | 70 |
| 4.3. Refinamiento de la estructura cristalina | 74 |
| 4.4. Espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente | 76 |
| 4.5. Caracterización magnética | 77 |
| 4.6. Determinación de la estructura magnética | 85 |
| 4.7. Discusión estructural | 89 |
| 4.8. Conclusiones | 91 |
| 5. Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 93 |
| 5.1. Introducción | 93 |
| 5.2. Síntesis e identificación de las fases | 95 |
| 5.3. Refinamiento de la estructura cristalina | 96 |
| 5.4. Caracterización magnética | 100 |
| 5.5. Determinación de la estructura magnética | 105 |
| 5.6. Caracterización magneto-dieléctrica | 112 |
| 5.7. Conclusiones | 114 |
| 6. Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 117 |
| 6.1. Introducción | 117 |
| 6.2. Síntesis e identificación de las fases | 118 |
| 6.3. Refinamiento de la estructura cristalina | 121 |
| 6.4. Caracterización magnética | 127 |

| | |
|---|------------|
| 6.5. Determinación de la estructura magnética | 132 |
| 6.6. Caracterización eléctrica y dieléctrica | 140 |
| 6.7. Conclusiones | 142 |
| 7. Conclusiones Generales | 145 |
| A. Estructuras magnéticas | 151 |
| Bibliografía | 153 |
| Producción Científica | 167 |

Índice de figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1. | Momento angular orbital (L) y de espín (S) para un electrón. | 4 |
| 1.2. | Diferentes estados magnéticos de un material. | 6 |
| 1.3. | χ vs T (a) y M vs H (b) para los diferentes tipos de materiales magnéticos. | 7 |
| 1.4. | Ley de Curie y de Curie-Weiss. | 9 |
| 1.5. | Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico y distorsión de Jahn-Teller. | 12 |
| 1.6. | Comparación estructural de la fase PE y FE de YMnO_3 | 15 |
| 1.7. | Dibujo de la estructura del LuFe_2O_4 | 16 |
| 1.8. | Diagrama de conjuntos que muestra las diferencias entre materiales multiferroicos y magnetoelectricos. | 17 |
| 1.9. | Prototipo para una futura memoria magnetoelectrica. | 18 |
| 2.1. | Amplitud de <i>scattering</i> de neutrones en función del peso atómico. | 28 |
| 2.2. | Amplitud de <i>scattering</i> vs ángulo de irradiación (a) y comparación de la amplitud de <i>scattering</i> para diferentes elementos(b). | 29 |
| 2.3. | Esquema de la distribución de instrumentos alrededor del reactor en el Instituto Laue-Langevin. | 30 |
| 2.4. | Ejemplo de una curva TGA (a) y de una DTA (b) | 35 |
| 2.5. | Dispositivo utilizado para las medidas de ρ vs T (a) y para las medidas de ϵ' y ϵ'' vs T (b). | 38 |
| 2.6. | Espectro Mössbauer típico que resulta de las interacciones dipolares magnéticas. | 42 |
| 3.1. | Vista de la estructura cristalográfica de RMn_2O_5 a lo largo del eje c | 44 |
| 3.2. | Patrones de DRXP de las muestras RCrMnO_5 (R=Sm, Eu, Gd, Tb, Ho y Er) | 47 |
| 3.3. | Parámetros de red y volumen vs radio iónico de R^{3+} para RCrMnO_5 | 49 |
| 3.4. | Refinamiento combinado de las muestras RCrMnO_5 (R=Tb, Ho y Er) a 300 K. | 51 |
| 3.5. | Relación estequiométrica Cr/Mn en la fórmula $\text{RCr}_x\text{Mn}_y\text{O}_5$ | 52 |

| | |
|---|----|
| 3.6. Comparación de las distancias de enlace de RCrMnO_5 , RMn_2O_5 y RFeMnO_5 vs el radio de R^{3+} | 55 |
| 3.7. Porción a bajo ángulo del termodifractograma de neutrones (a) y refinamiento Rietveld a 3 K (b) para la muestra TbCrMnO_5 | 56 |
| 3.8. Evolución térmica de los parámetros de red de los compuestos RCrMnO_5 | 57 |
| 3.9. Evolución térmica de las distancias de enlace M ¹ -O del sitio piramidal para las muestras RCrMnO_5 | 58 |
| 3.10. Curvas M vs H (a) y M vs T (b) para la muestras RCrMnO_5 | 59 |
| 3.11. M vs T para la muestra ErCrMnO_5 (a) y comparación entre las diferentes temperaturas de orden magnético (b). | 61 |
| 3.12. μ_{eff} vs número de $e^- f$ de R^{3+} para las muestras RCrMnO_5 (a) y χ vs T para RCrMnO_5 (b). | 62 |
| 3.13. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras RCrMnO_5 | 63 |
| 3.14. ε' y ε'' vs T para las muestras RCrMnO_5 | 64 |
| 4.1. Dibujo de la estructura cristalográfica de una perovskita ortorrómbica ABO_3 | 69 |
| 4.2. Curvas TGA y DTA para el complejo con $x=0,3$ | 71 |
| 4.3. Patrones de DRXP medidos luego de la descomposición térmica de los complejos con $x=1$ y 0 | 72 |
| 4.4. Patrones de DRXP de las muestras sintetizadas (a) y patrón refinado para aquella con $x=0,5$ (b). | 73 |
| 4.5. Patrón de DNP refinado de la muestra con $x=0,3$ | 74 |
| 4.6. Espectros Mössbauer de las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 77 |
| 4.7. Curvas ZFC-FC medidas de 300 a 930 K a $H=5$ kOe. | 78 |
| 4.8. Curvas ZFC-FC medidas de 5 a 300 K a $H=500$ Oe para las muestras con $x=0,5$ y 1 | 79 |
| 4.9. Curvas ZFC-FC medidas de 5 a 400 K a $H=500$ Oe para las muestras con $x=0,7$ y 1 | 80 |
| 4.10. Isotermas de magnetización medidas a 5 K para las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 82 |
| 4.11. Dependencia de σ_S (a) y del H_C (b) con el contenido de Co^{3+} | 83 |
| 4.12. Diagrama de fases magnético para $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 85 |
| 4.13. Patrones de DNP refinados de la muestra con $x=0,5$ medidos a 2, 150, 350 y 513 K. | 86 |
| 4.14. Dependencia del momento magnético refinado (a) y de los parámetros de red (b) con la temperatura para $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 88 |

| | |
|---|-----|
| 4.15. Relación entre t , s y d (a) y variación de la distorsión de los sitios cristalográficos (b) en las perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ | 89 |
| 5.1. Patrones de DRXP de las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 95 |
| 5.2. Patrón de DRXP refinado para la muestra $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 97 |
| 5.3. Patrones de DNP medidos a 300 K refinados para las muestra $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu}$, Yb y Tm). | 99 |
| 5.4. Evolución térmica del volumen de la celda unidad para los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 100 |
| 5.5. Curvas FC para los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 101 |
| 5.6. Curvas ZFC-FC para los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ con $\text{R}=\text{Er}$, Ho , Dy y Tb | 102 |
| 5.7. Curvas ZFC-FC y evolución térmica de las componentes del momento magnético para $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ donde R es Lu , Yb y Tm | 103 |
| 5.8. Isotermas de magnetización medidas a 5 K para las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 105 |
| 5.9. Patrones de DNP refinados a 4 y 300 K para $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 106 |
| 5.10. Patrones de DNP refinados a 4 K para las muestra $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu}$, Yb , Tm y Er). | 107 |
| 5.11. Patrones de DNP refinados para $\text{YbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ medidos a 4, 32, 50 y 300 K. | 108 |
| 5.12. Comparación en la zona de bajos ángulos de los patrones de DNP refinados para $\text{YbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 109 |
| 5.13. Comparación en el refinamiento de los datos de DNP para $\text{YbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ medidos a 32 K. | 110 |
| 5.14. Patrones de DNP refinados para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ medidos a 4, 126 y 157 K. | 111 |
| 5.15. Patrones de DNP refinados a 4 y 300 K para $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 112 |
| 5.16. ϵ' y $\tan\delta$ vs temperatura para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 113 |
| 5.17. Efecto MD de la muestra $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ | 114 |
| 6.1. Patrones de DRXP de los complejos sintetizados. | 118 |
| 6.2. Curvas TGA y DTA para el complejo con $\text{R}=\text{Er}$ | 119 |
| 6.3. Patrones de DRXP obtenidos luego de los tratamientos térmicos del complejo de Tm | 120 |
| 6.4. Patrones de DRXP de las perovskitas sintetizadas. | 121 |
| 6.5. Diferentes perspectivas de la estructura cristalográfica de los complejos sintetizados. | 122 |
| 6.6. Patrón de DRXP refinado para la muestra $\text{DyFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 123 |
| 6.7. Patrones de DNP medidos a 300 K refinados para las muestra $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Tm}$, Er y Ho). | 125 |
| 6.8. Curvas ZFC-FC para los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 128 |

| | |
|---|-----|
| 6.9. Curvas M vs T medidas con un campo aplicado de 5 kOe de los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 129 |
| 6.10. Curvas M vs T medidas a 5 kOe de las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (R=Lu e Yb). | 130 |
| 6.11. T_{N1} vs el radio iónico de la tierra rara para los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 131 |
| 6.12. Cuadrante de las curvas M vs H de las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 132 |
| 6.13. Patrones de DNP refinados a 2, 70 y 300 K para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 133 |
| 6.14. Patrones de DNP medidos a diferentes temperaturas (a) y curva ZFC-FC para la muestra $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (b). | 134 |
| 6.15. Comparación en el refinamiento de los datos de DNP para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ medidos a 70 K. | 135 |
| 6.16. Patrones de DNP refinados a 2, 60 y 300 K para $\text{ErFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 136 |
| 6.17. Curva ZFC-FC de la muestra $\text{ErFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ con las representaciones irreducibles. | 137 |
| 6.18. Patrones de DNP refinados a 2, 40 y 300 K para $\text{HoFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 138 |
| 6.19. Patrones de DNP medidos a diferentes temperaturas (a) y curva ZFC-FC para la muestra $\text{HoFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (b). | 139 |
| 6.20. Patrones de DNP refinados a 2, 70 y 300 K para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 139 |
| 6.21. Diagrama de fase magnético de la serie $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 140 |
| 6.22. σ vs T (a) y ε' vs T (b) para las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 141 |
| 6.23. Comparación entre la polarización y la magnetización de la muestra $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 142 |
| A.1. Esquema de los diferentes tipos de estructuras magnéticas. | 151 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| 1.1. Momentos paramagnéticos efectivos para los cationes lantánidos. | 12 |
| 3.1. Condiciones de síntesis para la obtención de los compuestos RCrMnO ₅ | 46 |
| 3.2. Parámetros de red y volumen obtenidos para las muestras RCrMnO ₅ | 48 |
| 3.3. Parámetros estructurales de los compuestos RCrMnO ₅ | 50 |
| 3.4. Valencias determinadas con modelo de valencias de enlace para R, M (sitio octaédrico), M'(sitio piramidal) y O. | 52 |
| 3.5. Modelo de distribución de iones obtenido para las muestras RCrMnO ₅ | 53 |
| 3.6. Principales distancias interatómicas y ángulos seleccionados para las muestras RCrMnO ₅ a 300 K. | 54 |
| 4.1. Parámetros estructurales de los compuestos YFe _{1-x} Co _x O ₃ | 75 |
| 4.2. Parámetros obtenidos de los ajustes de los espectros Mössbauer de YFe _{1-x} Co _x O ₃ | 76 |
| 4.3. Módulo del momento magnético para las muestras YFe _{1-x} Co _x O ₃ | 88 |
| 4.4. Principales distancias interatómicas y ángulos seleccionados para las muestras YFe _{1-x} Co _x O ₃ a 300 K. | 91 |
| 5.1. Parámetros estructurales de los compuestos RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ | 98 |
| 5.2. Componentes M _x , M _y y M _z del momento magnético para las muestras RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ (R= Lu, Yb, Tm y Er). | 107 |
| 6.1. Composición refinada de los compuestos RFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃ | 124 |
| 6.2. Parámetros estructurales de los compuestos RFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃ | 126 |
| 6.3. Componentes M _x , M _y y M _z del momento magnético para las muestras RFe _{0,5} Co _{0,5} O ₃ | 134 |

Acrónimos, Abreviaturas y Símbolos

Acrónimos, Abreviaturas y Símbolos

| | |
|-----------------|--|
| L | Momento angular orbital |
| S | Momento angular de espín |
| $\mu_{orbital}$ | Momento magnético orbital |
| $\mu_{espín}$ | Momento magnético de espín |
| μ_{Bohr} | Magnetón de Bohr |
| B | Inducción magnética |
| M | Magnetización |
| H | Campo magnético aplicado |
| ϕ | Flujo magnético |
| DM | Diamagnético |
| PM | Paramagnético |
| AFM | Antiferromagnético |
| FM | Ferromagnético |
| FiM | Ferrimagnético |
| WFM | Ferromagnético débil |
| SPM | Superparamagnético |
| χ | Susceptibilidad magnética |
| C | Constante de Curie |
| μ_{eff} | Momento magnético efectivo |
| J | Número cuántico de momento angular total |
| g | Factor de Landé |
| T | Temperatura |
| θ_W | Constante o temperatura de Weiss |
| T_C | Temperatura de Curie |
| T_N | Temperatura de Néel |
| σ_S | Magnetización de saturación |
| M_R | Magnetización remanente |

| | |
|--------------|---|
| H_C | Campo magnético coercitivo |
| TCC | Teoría de campo cristalino |
| Δ_o | Desdoblamiento octaédrico |
| FE | Ferroeléctrico |
| ϵ' | Parte real de la permitividad dieléctrica |
| ϵ'' | Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica |
| P | Polarización |
| E | Campo eléctrico |
| P_S | Polarización de saturación |
| P_R | Polarización remanente |
| E_C | Campo eléctrico coercitivo |
| DRXP | Difracción de rayos X de polvos |
| DNP | Difracción de neutrones de polvos |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| DTA | Análisis térmico diferencial |
| λ | Longitud de onda |
| d | Distancia interplanar |
| F_{hkl} | Factor de estructura |
| h, k, l | Índices de Miller |
| R | Resistencia eléctrica |
| ρ | Resistividad eléctrica |
| VRH | <i>Variable Range Hopping</i> |
| I_{piro} | Corriente piroeléctrica |
| DM | Dzialoshinsky-Moriya |
| % MD | Porcentaje magneto-dieléctrico |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| LS | Espín bajo |
| IS | Espín intermedio |
| HS | Espín alto |
| ZFC | <i>Zero Field Cooling</i> |
| FC | <i>Field Cooling</i> |

Capítulo 1

Marco Teórico y Objetivos

RESUMEN: Este capítulo tiene como finalidad presentar el marco teórico utilizado en este trabajo de tesis doctoral. Se comienza introduciendo el concepto de Química de Materiales y la importancia de la misma en el diseño y síntesis de Nuevos Materiales. Luego se introducen los conceptos básicos de Magnetismo y de los Materiales Magnéticos. Además, se comentan las características necesarias para que un dado material presente propiedades Ferroeléctricas y luego se definen los Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos. Por último, se detallan los objetivos generales y específicos.

1.1. Marco Teórico

1.1.1. Química de Materiales

En el año 1950 sólo unos pocos químicos trabajaban en materiales, disciplina conocida en aquel entonces como química del estado sólido, y la mayoría de los estudios se realizaban en sólidos inorgánicos. Esta área comenzó a adquirir madurez allá por 1960 y recién en el año 1969 se estableció la primer revista científica dedicada a la química del estado sólido o en su denominación más amplia, Química de Materiales. Hoy en día, la realidad de esta área es muy diferente a la de aquellos tiempos, dado los grandes aportes que la química ha realizado al área de materiales, principalmente en el diseño y síntesis de nuevos materiales. Conforme fue pasando el tiempo, los investigadores comenzaron a entender que conocer la estructura de un material y cómo los átomos (iones o moléculas) se enlazan en él, es la base para comprender la química de los mismos y, además, entender las diferentes propiedades físicas que éstos presentan. Por esto, se comenzó a trabajar exhaustivamente en materiales sólidos, no sólo estudiando varias clases de óxidos metálicos, sino también otros tipos de materiales, como es el caso de los materiales orgánicos. No es sorprendente en la actualidad que una de las corrientes principales de la química

haya sido dirigida hacia la Química de Materiales, ya que la calidad de vida de los seres humanos está directamente relacionada con la disponibilidad de materiales de diversas índoles.

La Química de Materiales abarca todo tipo de materiales, orgánicos, inorgánicos, biológicos y en todos los estados de la materia, ya sean vítreos, cristalinos, líquidos, etcétera. Estos materiales pueden además poseer propiedades eléctricas, magnéticas, dieléctricas, mecánicas o catalíticas, entre otras.

Actualmente, uno de los principales objetivos de la Química de Materiales, y de la Ciencia de Materiales en general, es diseñar y sintetizar materiales a medida para una dada aplicación tecnológica, con la propiedad física deseada y, de ser posible, que tal propiedad pueda ser fácilmente controlable. Esto ha hecho de esta área un campo multidisciplinario de gran interés, y a pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales de los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. Entre los descubrimientos más destacados de esta área de investigación se pueden destacar el de los cupratos superconductores de alta temperatura crítica [1], el desarrollo de nanotubos de grafito [2], las manganitas con magnetorresistencia colosal [3, 4] y los materiales magnetoeléctricos [5].

Dentro de la gran diversidad de sistemas que estudia la Química de Materiales, los sólidos inorgánicos han sido el área de investigación de mayor crecimiento en los últimos 20 años [6–8]. La mayoría de los sólidos inorgánicos con estequiometrías complejas presentan la particularidad de poder sintonizar un amplio intervalo de propiedades físicas efectuando variaciones específicas en la composición elemental de dichos materiales. Este tipo de variaciones elementales no son aleatorias sino que están muy bien caracterizadas, permitiendo de forma controlada y predecible modificar la estructura cristalina de los compuestos en estudio con el consecuente cambio de sus propiedades físicas. Por ejemplo, se pueden alterar las distancias interatómicas (realizando variaciones en los cationes que componen el compuesto), el grado de covalencia del compuesto (seleccionando cuidadosamente los elementos a utilizar), las propiedades eléctricas o magnéticas (variando de una forma controlada el estado de oxidación de alguno de los cationes que componen el material), entre otras. Además, dichas variaciones ayudan a establecer diferentes relaciones entre las propiedades físicas de un material y su estructura cristalina, como así también a entender el comportamiento de dichas propiedades físicas [6–8].

El proceso de obtención de un nuevo material, en particular de un óxido, implica una gran dosis de “ingenio sintético” y en algunas situaciones, la obtención de un nuevo material obedece simplemente a una cuestión accidental. Este hecho, muchas veces cierto, no significa que el proceso de síntesis sea una cuestión azarosa, ya que desde 1990, el diseño racional de materiales es una disciplina bien sistematizada [9]. La búsqueda de aplicabilidad tecnológica o de ciertas propiedades en un material, requiere de una cuidadosa elección de las características que se

desea que estén presentes en el material diseñado. Una de las variables determinantes de las propiedades físicas de un material es la estructura cristalina, ya que ésta limita o establece el tipo de interacciones que se pueden generar entre los elementos que lo constituyen. Y la más importante de todas es la selección de los elementos químicos que ocuparán determinadas posiciones en la estructura y sus estados de oxidación.

Para elaborar una metodología sintética adecuada es necesario poseer conocimientos en diversas áreas, entre ellas, la termodinámica, equilibrio de fases, cinética de reacciones químicas y cristalografía. Para una metodología sintética exitosa es importante la identificación de la estructura cristalina que se desea obtener de acuerdo a las características que se esperan del material sintetizado y el desarrollo del método de síntesis. La última, en general es la etapa más compleja, ya que se manejan una gran cantidad de variables que pueden controlar las distintas etapas en una reacción.

Los óxidos de los metales de transición presentan una cantidad muy variada de estructuras cristalinas y propiedades físicas [10], lo que los convierte en uno de los compuestos más interesantes dentro de los sólidos inorgánicos que estudia la Química de Materiales. El origen de tales propiedades físicas viene dado principalmente por la presencia de electrones d y de la naturaleza variable del enlace químico en estos compuestos, que puede ir desde casi puramente iónico a metálico [10]. Los óxidos complejos, los cuales poseen más de un catión en su fórmula química, presentan un gran número de combinaciones químicas posibles generando un amplio espectro de composiciones químicas y estructuras cristalinas que los hacen muy promisorios a la hora del diseño de nuevos materiales.

Por todo esto, el refinamiento y la resolución de estructuras cristalinas juegan un rol preponderante en el diseño de nuevos materiales, ya que los nuevos compuestos sintetizados deben ser estructuralmente caracterizados para luego continuar con el estudio de sus propiedades físicas y así, poder entender el origen de las mismas.

1.1.2. Principios de Magnetismo y Materiales Magnéticos

Los sólidos inorgánicos que exhiben comportamientos magnéticos diferentes al diamagnetismo, poseen algún ión en su estructura con electrones desapareados en su capa de valencia. Usualmente, éstos están localizados en algún catión metálico. Los electrones desapareados poseen un momento magnético en virtud de su movimiento alrededor del núcleo, llamado momento angular orbital, L , además del momento angular de espín, S , que surge del giro del electrón sobre su propio eje (ver Figura 1.1). Estas dos magnitudes son las que se combinan para producir el momento magnético observado [11]. Es importante aclarar que el núcleo de los átomos también contribuye al momento magnético, pero es insignificante frente a la contribución de los

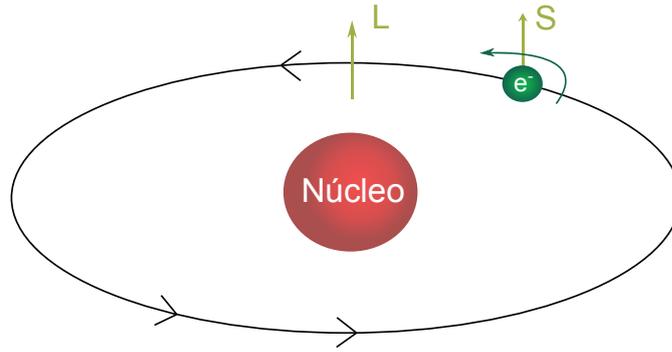


Figura 1.1: Un electrón que se mueve en un orbital atómico posee un momento angular orbital, L , además del momento angular de espín, S , intrínseco.

electrones. Por todo esto, en sólidos inorgánicos el comportamiento magnético está restringido principalmente a compuestos de los metales de transición y lantánidos (también llamados tierras raras) que poseen electrones desapareados d y f , respectivamente.

El movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo puede asociarse a una corriente en un espira sin resistencia, de modo que el momento magnético orbital, $\mu_{orbital}$, podría calcularse según:

$$\mu_{orbital} = IA \quad (1.1)$$

donde A es el área de la espira e I la corriente eléctrica generada por un electrón en movimiento.

Según el modelo atómico de Bohr, el electrón se mueve con velocidad v en una órbita circular de radio r , por lo que en el sistema cgs de unidades $I = \frac{ev}{c2\pi r}$, donde e es la carga del electrón, $2\pi r$ es la circunferencia de la órbita y c es la velocidad de la luz. Por lo que, según la Ecuación 1.1 el $\mu_{orbital}$ quedaría de la siguiente manera:

$$\mu_{orbital} = \pi r^2 \frac{ev}{c2\pi r} = \frac{evr}{2c} \quad (1.2)$$

Clásicamente, el momento angular de un electrón en movimiento circular uniforme es $\mu = m_e vr$ (donde m_e es la masa del electrón) y el momento angular orbital cuántico es $m_l \hbar$ (donde m_l está cuantizado y sus valores dependen del número cuántico l). Igualando ambas expresiones y reemplazando en la Ecuación 1.2 se obtiene la expresión final para el $\mu_{orbital}$ que es:

$$\mu_{orbital} = \frac{e\hbar}{2cm_e} \quad (1.3)$$

A su vez se encontró teórica y experimentalmente que la expresión para el momento magnético de espín, μ_{spin} , para la primera órbita de Bohr es igual a la encontrada para el $\mu_{orbital}$ (Ecuación 1.3). Este valor recibió el nombre de magnetón de Bohr, μ_B , y es la unidad elemental del momento magnético, de igual manera que e es la unidad elemental de la carga eléctrica. El

valor del μ_B es $9,27 \times 10^{-24}$ J/T en el sistema internacional (SI) de unidades y $9,27 \times 10^{-21}$ emu en el sistema cgs.

Cuando un campo magnético, H , es aplicado a un material, la respuesta macroscópica del material es llamada inducción magnética, B . La relación que existe entre B y H es característica del material [12]. En algunos materiales (y en el espacio libre) B es una función lineal de H , pero en general, esta dependencia es más compleja. La ecuación que relaciona estas dos magnitudes en el sistema cgs de unidades es:

$$B = H + 4\pi M \quad (1.4)$$

donde M es la magnetización del medio que se define como el momento magnético por unidad de volumen:

$$M = \frac{\mu}{V}, \left[\frac{emu}{cm^3} \right], cgs \quad (1.5)$$

La magnetización M es una propiedad del material y depende en parte de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas que lo componen y de cómo estos momentos magnéticos interactúan entre ellos.

Las unidades de M y B en el sistema cgs son el gauss (G). Tradicionalmente, el sistema cgs de unidades es muy utilizado en magnetismo, pero se están haciendo esfuerzos por reemplazarlo paulatinamente por el SI. En este último, la relación entre B , H y M es:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.6)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m). En este sistema, las unidades de H y M son [A/m] y las de B son el [tesla (T)]. La equivalencia entre G y T es $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ [13].

La inducción magnética B es equivalente a la densidad de flujo magnético, ϕ , dentro del medio. En general, ϕ es diferente en el interior (ϕ_{int}) y el exterior (ϕ_{ext}) del material y esta diferencia puede utilizarse para clasificar a los materiales magnéticos en diferentes categorías [12]. Si $\phi_{int} < \phi_{ext}$ el material es Diamagnético (DM), el material repele el campo magnético. Si $\phi_{int} > \phi_{ext}$ el material es Paramagnético (PM) o Antiferromagnético (AFM). En el caso de los materiales PM, los átomos o moléculas constituyentes poseen momentos magnéticos orientados al azar (sin interactuar de forma cooperativa unos con otros) y en el caso de los materiales AFM los momentos interactúan de forma cooperativa unos con otros y están orientados de forma antiparalela ($\mu_{neto}=0$) (ver Figura 1.2). Finalmente, si $\phi_{int} \gg \phi_{ext}$ el material es Ferromagnético (FM) o Ferrimagnético (FiM). En el caso de los materiales FM, los momentos interactúan cooperativamente unos con otros y están orientados de forma paralela entre sí. El caso de los

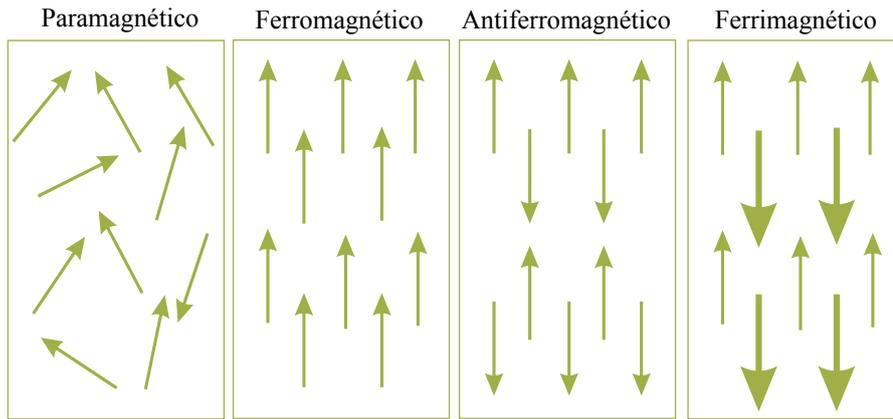


Figura 1.2: Representación de los diferentes estados magnéticos de un material.

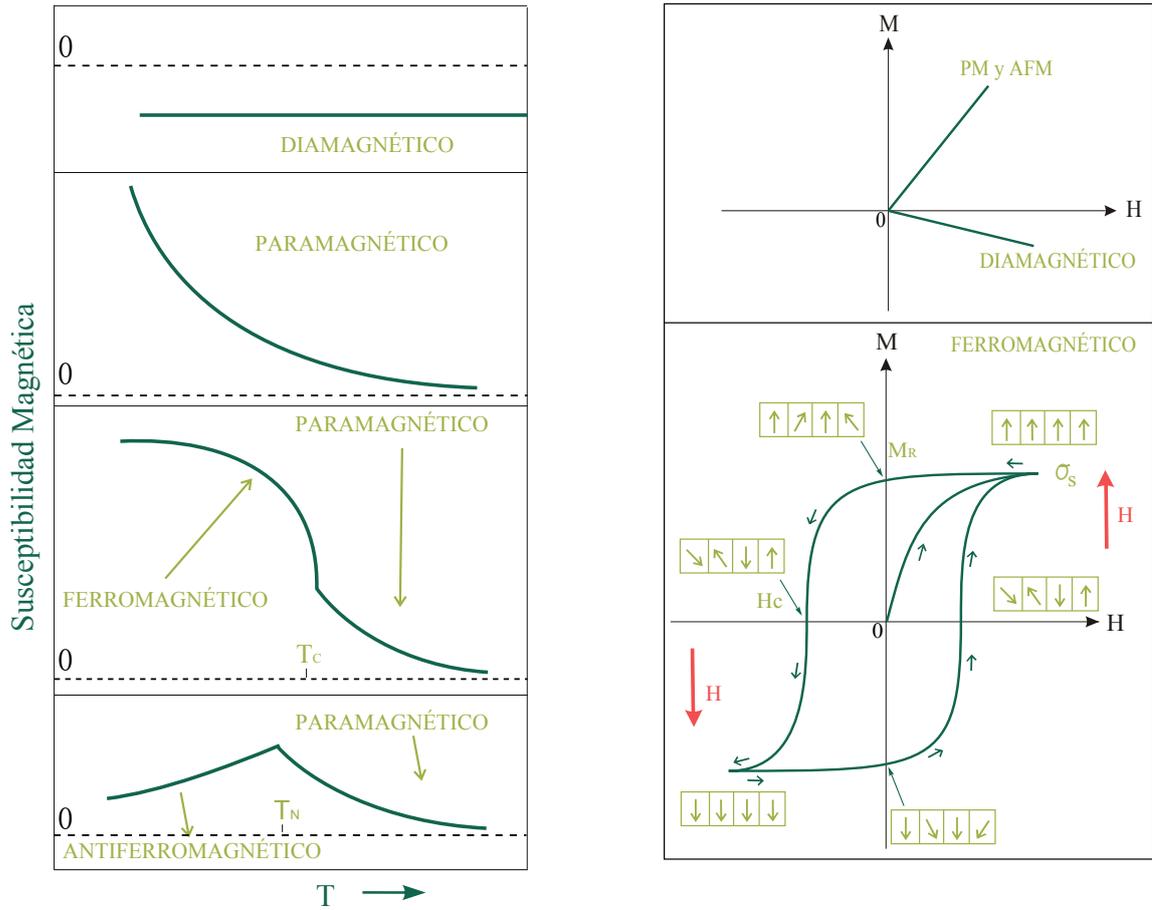
materiales FiM es muy similar al de los AFM, ya que los momentos están orientados en forma antiparalela pero con la diferencia que en los FiM la magnitud de estos momentos es diferente y por ende, no están perfectamente compensados ($\mu_{neto} \neq 0$) (ver Figura 1.2). En los materiales FM y FiM el flujo magnético se concentra en su interior.

Las propiedades de un material no sólo se definen en función de M o B , ya que estas magnitudes varían de acuerdo al campo magnético aplicado H . El término en el que M se normaliza con respecto a H se denomina Susceptibilidad Magnética (χ) y se define como:

$$\chi = \frac{M}{H}, \left[\frac{emu}{cm^3 Oe} \right], cgs \quad (1.7)$$

Una forma de caracterizar un material magnético y dilucidar a que categoría pertenece es realizando mediciones de χ en función de la temperatura y de isothermas de magnetización en función del campo magnético H . En la Figura 1.3 se puede observar las curvas características obtenidas para cada clase de material. Antes de proceder a realizar una explicación detallada de esta figura se introducirán algunos conceptos necesarios para su correcto entendimiento.

Como se mencionó anteriormente, el paramagnetismo se observa en materiales que poseen momentos magnéticos libres, los cuales actúan independiente con el campo magnético externo sin interactuar uno con otro. Los materiales paramagnéticos sufren el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales cuando se los somete a un campo magnético aplicado, pero con la salvedad que al retirar este campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético [12]. A su vez, en muchos PM el comportamiento de los momentos magnéticos individuales con H depende de la temperatura a la cual se someta al material. Esta dependencia se explica en función de los modelos desarrollados por Langevin (clásico) y Brillouin (cuántico) [11], los cuales coinciden en las principales conclusiones. En condiciones experimentales normales ($T \sim 20$ °C y



(a) χ vs T para los diferentes tipos de materiales magnéticos.

(b) M vs H para los diferentes tipos de materiales magnéticos.

Figura 1.3: a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los diferentes tipos de materiales magnéticos, donde se resaltan las diferentes temperaturas críticas. b) Magnetización vs campo magnético para los diferentes tipos de materiales magnéticos. Se debe destacar el ciclo de histéresis mostrado por los materiales FM y FiM ya que lo utilizaremos mucho a lo largo de esta tesis.

$H \sim 10$ kOe), tanto la expresión clásica desarrollada por Langevin como la cuántica desarrollada por Brillouin se corresponden con la Ley de Curie, desarrollada anteriormente por Pierre Curie [11]. En esta última, la susceptibilidad magnética χ se define como:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.8)$$

donde C es la constante de Curie y es específica de cada material. Para un sistema de N momentos está dada por:

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.9)$$

donde el término μ_{eff} se conoce como momento magnético efectivo y se calcula de la siguiente

manera:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (1.10)$$

donde J corresponde al número cuántico de momento angular total ($J=L+S$) y g es el factor de Landé que se calcula según:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.11)$$

En la Figura 1.3 puede observarse la dependencia de la magnetización con T y con H para un material PM clásico.

La Ley de Curie sólo es aplicable a H bajos o a T elevadas, ya que falla en la descripción del fenómeno cuando la mayoría de los momentos magnéticos interactúan entre sí. En los compuestos donde hay ciertas interacciones importantes entre los momentos magnéticos presentes en el material, una mejor descripción de su comportamiento la ofrece la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (1.12)$$

donde θ_W recibe el nombre de constante (o temperatura) de Weiss. Para derivar esta ley, se debe suponer que en el estado PM (por encima de la temperatura de orden magnético) los momentos magnéticos atómicos interactúan entre ellos, formando un campo molecular [14]. Valores positivos de θ_W (interacciones FM predominantes) indican que el campo molecular actúa en la misma dirección que H y los momentos tienden a orientarse paralelamente entre ellos. En cambio en un campo molecular que actúe de manera inversa, θ_W es negativa (interacciones predominantes AFM) y hace que los momentos magnéticos individuales se ordenen de manera opuesta entre ellos.

Es importante aclarar que tanto la Ley de Curie, como la de Curie-Weiss son válidas para materiales en el estado PM. Como se puede observar en la Figura 1.3a, un material puede ser PM a altas temperaturas y a alguna temperatura crítica sufrir una transición magnética a un estado FM, AFM o FiM. Por ende, estas leyes son válidas sólo a temperaturas por encima de tales temperaturas críticas y el signo de θ_W sólo nos da una idea de cuales son las interacciones magnéticas predominantes en el sistema. En la Figura 1.4 se grafica la χ^{-1} en función de la temperatura, mostrando la diferencia fundamental entre estas dos leyes.

La interacción cooperativa FM es la que hace que los momentos magnéticos tiendan a orientarse en la misma dirección y sentido. Estos materiales poseen una χ muy grande y positiva, lo que los hace extremadamente sensibles a H . Como puede observarse en la Figura 1.3a, todos los materiales FM muestran un descenso de χ al aumentar la T , hasta que la misma llega a un

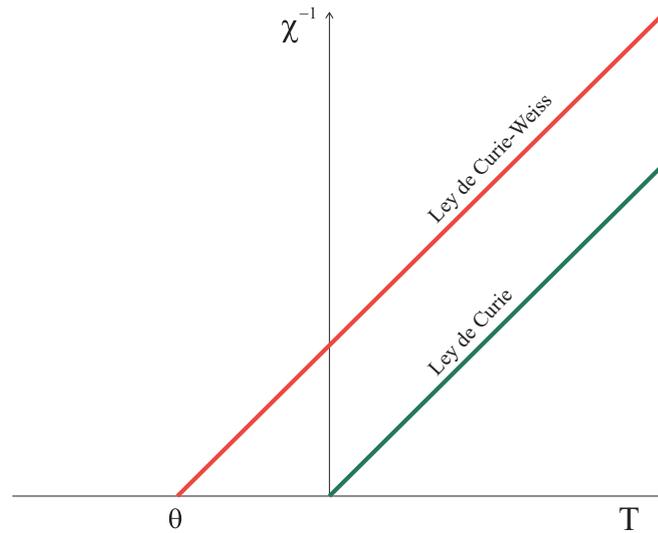


Figura 1.4: Recíproca de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para compuestos PM. De la pendiente de la recta se puede obtener el μ_{eff} .

valor crítico llamada temperatura de Curie, T_C . Por encima de T_C estos materiales se comportan como sustancias PM.

Por otro lado, la interacción cooperativa AFM de los momentos magnéticos en una muestra es la que tiende a orientarlos antiparalelamente, cancelándose unos con otros si poseen el mismo módulo, o reduciéndolos si sus módulos son diferentes (FiM). Como puede observarse en la Figura 1.3a, como ocurre para el caso de las interacciones FM, hay una competencia entre la agitación térmica y la interacción magnética y a partir de una dada temperatura crítica, llamada temperatura de Néel, T_N , el material se comporta como un PM.

Las sustancias FM y AFM (o FiM) no cumplen con las leyes de Curie ni de Curie-Weiss en las cercanías y por debajo de las temperaturas críticas (T_C o T_N), pero el acuerdo es muy bueno a temperaturas altas, donde el material se comporta como un PM típico.

En la Figura 1.3b se muestran las curvas de magnetización en función de campo magnético para cada tipo de material magnético. En los compuestos PM y AFM se observa una respuesta lineal de M con H , sin alcanzarse la saturación a los valores normales de H de laboratorio [15]. En un material DM también se observa una respuesta lineal, pero en este caso la pendiente de la recta es negativa, debido a que estos tipos de materiales repelen el campo magnético externo. En el caso de los materiales FM (y FiM) la magnetización aumenta rápidamente con H hasta llegar a un valor de saturación, σ_S . Si luego se disminuye H , se observa que M decrece pero no llega a tomar un valor nulo a $H=0$ dando lugar a un valor de magnetización remanente, M_R . Para llevar el valor de M a cero, es necesario aplicar un campo magnético en la dirección

opuesta y el valor de H en el que M se hace cero recibe el nombre de campo coercitivo, H_C . Como puede observarse en la parte inferior de la Figura 1.3b, cuando se incrementa el módulo de H en el sentido reverso, la saturación es nuevamente alcanzada, $-\sigma_S$. Este fenómeno recibe el nombre de histéresis y se puede explicar suponiendo la existencia de dominios magnéticos. Si el material se encuentra a una temperatura por debajo de T_C y no fue sometido a ningún campo magnético, el material no presenta una magnetización macroscópica debido a que en su interior el ordenamiento magnético presenta pequeñas zonas, llamadas dominios magnéticos, que están compensadas entre sí. Al aplicar H , se favorece la alineación de estas zonas con el campo, haciendo que los dominios orientados a favor de H crezcan. A medida que los dominios crecen, también lo hace M y cuando se alcanza un orden total en todo el material en la dirección de H (no existen más dominios) se alcanza la σ_S . Luego de la primera etapa, al disminuir H vuelven a aparecer dominios no colineales, por efecto de un aumento de entropía, pero la interacción magnética es suficiente como para mantener dominios suficientemente grandes orientados a H , inclusive cuando $H=0$, registrándose la M_R . Para que M vuelva a ser cero, debe aplicarse un campo en contra ya que durante el proceso de reordenamiento en la dirección contraria el material pasa por un estado en dominios orientados al azar. Esto ocurre a H_C .

La conveniente utilización en una aplicación particular de un material FM está principalmente determinada por las características mostradas por sus ciclos de histéresis. Por ejemplo, un ciclo de histéresis con forma “cuadrada” con dos magnetizaciones estables es conveniente para almacenamiento de energía y de información, mientras que un pequeño ciclo de histéresis en el que es fácil llegar desde un estado al otro es conveniente para núcleos de transformadores con cambio rápido de la dirección del campo magnético.

Otro tipo de interacción magnética que un material puede presentar es el ferromagnetismo débil (WFM). Este término es utilizado para describir antiferromagnetos que presentan una pequeña inclinación o “*canting*” en los momentos magnéticos atómicos, lo cual los aparta de la alineación antiparalela, otorgándoles una pequeña magnetización neta.

Los cationes de los metales de transición cuando forman algún compuesto dado son muy dependientes de su ambiente cristalino, es decir de los ligandos que los coordinan. Estos últimos generan un campo eléctrico alrededor del ion metálico central que rompe la degeneración de sus orbitales d . Tal campo eléctrico es descrito en una forma muy simple por la Teoría de Campo Cristalino (TCC), que postula que la interacción entre un metal de transición y un grupo de ligandos deriva de la atracción electrostática entre el catión metálico cargado positivamente y la carga negativa de los pares de electrones no enlazantes de los ligandos [16]. La teoría fue desarrollada bajo la suposición de que estos electrones no enlazantes de los ligandos producen repulsiones sobre los electrones de los orbitales d del catión central que terminan por romper la degeneración de los cinco orbitales d . Si se considera un campo repulsivo perfectamente esférico los

cinco orbitales d sufrirían la repulsión en la misma proporción y por lo tanto continuarían siendo degenerados. Ahora si las repulsiones sobre los electrones de los orbitales d resultan asimétricas, la repulsión sufrida será mayor hacia algunas densidades d que hacia otras, generando que los orbitales más afectados por los ligandos aumenten su energía y los menos afectados la disminuyan. Esta separación de energías se encuentra afectada por los siguientes factores:

- La naturaleza del ion metálico.
- El estado de oxidación del metal.
- El arreglo geométrico de los ligandos en torno al ion metálico.
- La naturaleza de los ligandos que rodean al ion metálico.

El tipo de coordinación más común entre los compuestos que forman los metales de transición es la octaédrica. En esta coordinación, seis ligandos se ubican en los vértices de un octaedro en torno al ion metálico (ver Figura 1.5). En esta disposición octaédrica los orbitales que resultan más fuertemente repelidos son el d_{z^2} y el $d_{x^2-y^2}$, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} reciben una interferencia mucho menor. Esto causa que los orbitales d originalmente degenerados se separen en dos grupos con una diferencia de energía que se suele llamar parámetro de desdoblamiento octaédrico y se denota por Δ_o . Aquí los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ forman el grupo de mayor energía denominado e_g y los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} forman el grupo de menor energía denominado t_{2g} .

No todos los octaédros que forman los metales de transición son regulares y la distorsión más comunmente observada en los compuestos que forman estos cationes es la llamada distorsión de Jahn-Teller [17]. Ésta fue propuesta por Hermann Arthur Jahn y Edward Teller en 1937 y se presenta, por ejemplo, en cationes de los metales de transición coordinados octaédricamente donde alguno de los orbitales degenerados t_{2g} o e_g presentan degeneración en su configuración electrónica. Un ejemplo de esto sería el catión Mn^{3+} en configuración de alto espín (HS), que posee cuatro electrones de valencia en la capa d y su configuración electrónica es $t_{2g}^3 e_g^1$. Por lo tanto, por poseer un sólo electrón en el orbital doblemente degenerado e_g se pueden generar las dos configuraciones electrónicas de igual energía, $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$ y $d_{z^2}^0 d_{x^2-y^2}^1$. En estos casos, el teorema de Jahn-Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán, generando una ganancia neta de energía (ver Figura 1.5).

La Ecuación 1.10 permite calcular los momentos magnéticos de átomos o iones que se encuentran “libres” (a fines prácticos) como, por ejemplo, los iones de los lantánidos o tierras raras. En éstos, el momento magnético suele ser esencialmente independiente de su ambiente, por lo que entonces no puede distinguir entre diferentes geometrías de coordinación, como sí ocurre

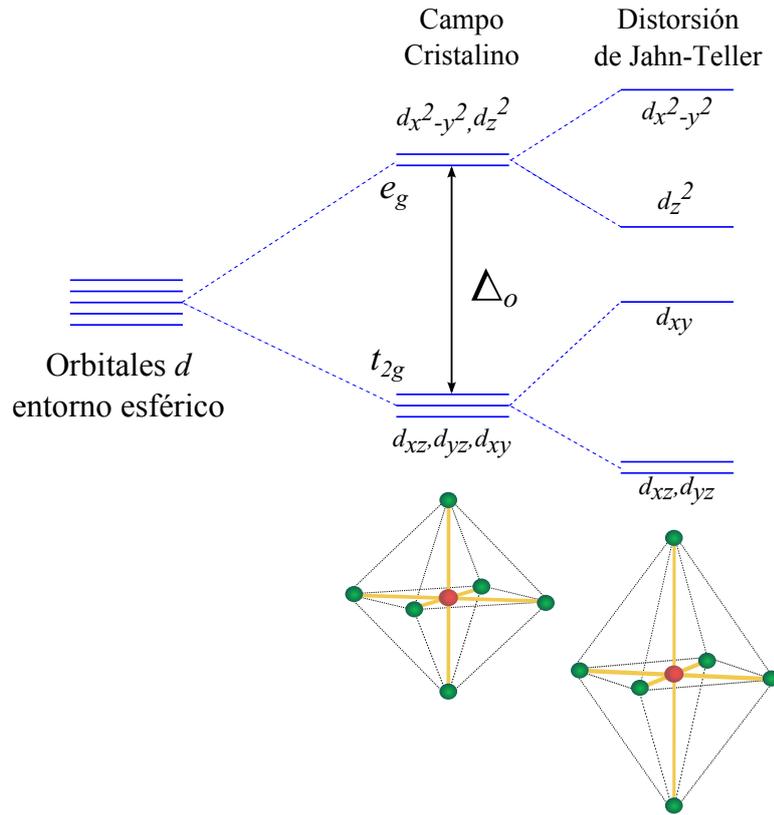


Figura 1.5: Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico y distorsión de Jahn-Teller.

en el caso de los metales de transición. En la Tabla 1.1 se muestran los momentos efectivos paramagnéticos calculados y experimentales para los iones lantánidos [11].

| Catión | Configuración | $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} [\mu_B]$ | $\mu_{exp} [\mu_B]$ |
|------------------|--|--------------------------------------|---------------------|
| Ce ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ¹ | 2,54 | 2,4 |
| Pr ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ² | 3,58 | 3,5 |
| Nd ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ³ | 3,62 | 3,5 |
| Pm ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁴ | 2,68 | — |
| Sm ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁵ | 0,84 | 1,5 |
| Eu ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁶ | 0,00 | 3,4 |
| Gd ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁷ | 7,94 | 8,0 |
| Tb ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁸ | 9,72 | 9,5 |
| Dy ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ⁹ | 10,63 | 10,6 |
| Ho ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ¹⁰ | 10,60 | 10,4 |
| Er ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ¹¹ | 9,59 | 9,5 |
| Tm ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ¹² | 7,57 | 7,3 |
| Yb ³⁺ | 5s ² 5p ⁶ 4f ¹³ | 4,54 | 4,5 |

Tabla 1.1: Momentos paramagnéticos efectivos para los cationes lantánidos. Notar la coincidencia entre los calculados (considerando el $J=L+S$) y los experimentales.

Para el caso de los iones de los metales de la primera serie de transición que forman parte de un compuesto (coordinados formando alguna geometría dada), el momento medido se ajusta mucho mejor al calculado ignorando por completo la contribución del momento magnético orbital, L ($\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$). Este fenómeno recibe el nombre de “*quenching*” (o anclado) del momento angular orbital L y es producto del campo eléctrico generado por los ligandos que coordinan al átomo o ión magnético. Cualitativamente, ese campo eléctrico causa que los orbitales estén fuertemente acoplados a la red cristalina y por esto no pueden reorientarse hacia un campo magnético aplicado, lo que hace que no contribuyan al momento magnético observado. Por otro lado, los espines están sólo débilmente acoplados a la red cristalina y como consecuencia, sólo el momento angular de espín S contribuye a los procesos de magnetización y, por ende, al momento magnético resultante del material [11].

Las tierras raras presentan propiedades químicas análogas entre ellas, ya que las capas electrónicas internas son idénticas, adquiriendo la configuración del Xe: $5s^25p^6$. Para La^{3+} , la capa $4f$ está vacía; el Ce^{3+} contiene sólo un electrón y luego el número de electrones va incrementando al avanzar en esta capa, hasta alcanzar en el Yb^{3+} la configuración $4f^{13}$, llenándose en el Lu^{3+} . En base a esto, a excepción de La^{3+} y Lu^{3+} , los iones de los lantánidos contienen electrones desapareados y son PM. Sus propiedades magnéticas están determinadas completamente por su estado fundamental, a excepción del Eu^{3+} (ver Sección 3.5), ya que los estados excitados están muy separados energéticamente de éste y se tornan térmicamente inaccesibles.

1.1.3. Materiales Ferroeléctricos

Los materiales Ferroeléctricos (FE) se distinguen de los materiales dieléctricos ordinarios debido a:

- Su extremadamente alta permitividad dieléctrica ϵ' . La magnitud de ϵ' depende del grado de polarización que ocurre en el material. Para aire $\epsilon'=1$, para muchos sólidos iónicos tales como Al_2O_3 y NaCl está entre 5 y 10 y para materiales FE tales como el BaTiO_3 entre 10^3 y 10^4 .
- La posibilidad de retener alguna polarización, P , remanente después de que el campo eléctrico aplicado, E , se ha disminuido hasta cero. En un dieléctrico ordinario al aplicarle E se induce una P , pero esta disminuye a cero cuando E es quitado.
- La reversión de P (o de los momentos dipolares eléctricos) bajo la acción de un E reverso, dando una respuesta de P vs E histerética.

Los materiales FE exhiben una polarización de saturación P_S a altos E y una polarización remanente P_R que es el valor retenido de P cuando E se vuelve a cero luego de la saturación.

Para volver a reducir el valor de P a cero es necesario la aplicación de un E reverso, y ese valor de E recibe el nombre de campo eléctrico coercitivo, E_C . De esta manera, muchas de las propiedades que estos materiales presentan son análogas a las de los materiales ferromagnéticos, pero con la polarización eléctrica P correspondiendo a la magnetización M , el campo eléctrico E al campo magnético H , el desplazamiento eléctrico a la susceptibilidad y el momento dieléctrico al momento magnético, entre otros. El ciclo de histéresis de P vs E observado en materiales FE es similar al observado en materiales FM mostrado en la Figura 1.3b y los materiales FE también poseen estructura de dominios.

La mayoría de los materiales FE son óxidos de metales de transición, en los cuales el metal es uno de los llamados “*early transition metals*” con configuración electrónica d^0 (por ejemplo Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , etc). Esto es así porque estos iones generalmente “prefieren” ubicarse fuera del centro de sus poliedros de coordinación. La razón para esto es de origen electrónico. Para cationes pequeños y altamente cargados, la separación entre los estados *HOMO* y *LUMO* se torna suficientemente pequeña como para permitir un mezclado entre ellos que estabiliza los estados ocupados a expensas de los estados desocupados, produciendo esto una distorsión de Jahn-Teller de segundo orden [18]. Este descentrado es el origen de los momentos dipolares eléctricos que al tener un orden de largo alcance debajo de una cierta temperatura, que llamaremos T_{FE} , producen el fenómeno de la ferroelectricidad. Es importante mencionar en este punto que compuestos como BiMnO_3 o BiFeO_3 , con los iones magnéticos Mn^{3+} y Fe^{3+} (con 4 y 5 electrones en sus orbitales d , respectivamente) son también FE, pero en este caso el origen de la ferroelectricidad está en el ión Bi^{3+} , que es un ión no simétrico debido al par inerte $6s^2$ que hibridiza sp y puede generar momentos dipolares eléctricos locales que finalmente pueden adquirir un orden de largo alcance generando la ferroelectricidad observada en el material [19].

En una revisión realizada en el año 2007 [20], se mostró que el origen de la propiedad FE no necesariamente tiene que estar en la presencia de cationes d^0 o en cationes con par inerte $6s^2$ (Bi^{3+} o Pb^{2+}). Estos autores realizan una pormenorizada clasificación a la luz de los recientes avances en el tema y clasifican a los materiales FE en *propios* e *impropios*. Dentro de los FE *propios* se encuentran aquellos materiales que poseen cationes d^0 o cationes con par inerte $6s^2$. Esta clase de materiales está restringida a aquellos que pertenezcan a un grupo espacial no centrosimétrico (por encima y por debajo de la T_{FE}) ya que como se mencionó anteriormente, la P surge de una inestabilidad estructural asociada con el apareamiento electrónico. En los FE *impropios* la P surge como parte de una distorsión más compleja de la red cristalina o aparece como un producto accidental de algún otro tipo de ordenamiento (electrónico o magnético). A su vez, los FE *impropios* pueden clasificarse en geométricos, electrónicos y magnéticos.

- *Ferroelectricidad Geométrica*

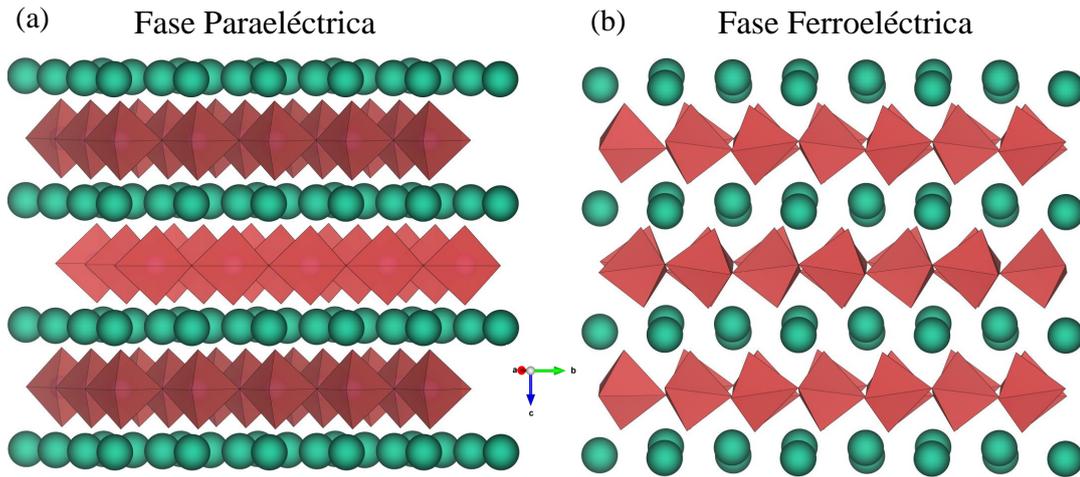


Figura 1.6: a) Dibujo de la estructura cristalográfica de la fase centrosimétrica (grupo espacial $P63/mmc$) paraeléctrica de $YMnO_3$. b) Dibujo de la estructura cristalográfica de la fase no centrosimétrica (grupo espacial $P63/cm$) ferroeléctrica de $YMnO_3$.

Las manganitas hexagonales $RMnO_3$ ($R=Ho-Lu, Y$) presentan una transición estructural, por debajo de la cual aparecen momentos dipolares eléctricos inducidos por el ondulado de las bipirámides MnO_5 y, como consecuencia de este ondulado, el corrimiento en la dirección del eje c de los iones R^{3+} (ver Figura 1.6) [21]. Dicho en otras palabras, se genera una inestabilidad geométrica debido a efectos de tamaños y restricciones geométricas, esto es, el llenado del espacio y la coordinación de los iones en la estructura ideal de alta simetría (centrosimétrica) no es óptima, pero puede ser mejorada por una pequeña distorsión que elimina el centro de simetría.

■ *Ferroelectricidad Electrónica*

El compuesto $LuFe_2O_4$ presenta una estructura en la cual los cationes de Fe se encuentran en dobles capas triangulares, con una carga formal de $2,5+$. Por debajo de ~ 320 K se obtiene un orden de carga, en el cual se ordenan los Fe^{3+} en una capa y los Fe^{2+} en otra (ver Figura 1.7) [22, 23]. Este ordenamiento de cargas hace que el mismo ión que genera el magnetismo genere los momentos dipolares eléctricos y como P se genera como consecuencia del orden de carga estamos ante un ferroeléctrico *impropio*. Existe toda una familia de compuestos del tipo RFe_2O_4 ($R= Ho-Lu, Y$) que presentan esta propiedad.

■ *Ferroelectricidad Magnética*

Los compuestos RMn_2O_5 ($R= Pr-Lu, Bi$ o Y) poseen Mn en dos estados de oxidación, Mn^{4+} coordinado octaédricamente por O^{2-} (MnO_6) formando cadenas infinitas de dichos octaedros unidos por aristas y Mn^{3+} en el centro de la base de pirámides de base cuadrada (MnO_5). Los octaedros están alineados en cadenas a lo largo del eje c y las pirámides forman una red regular

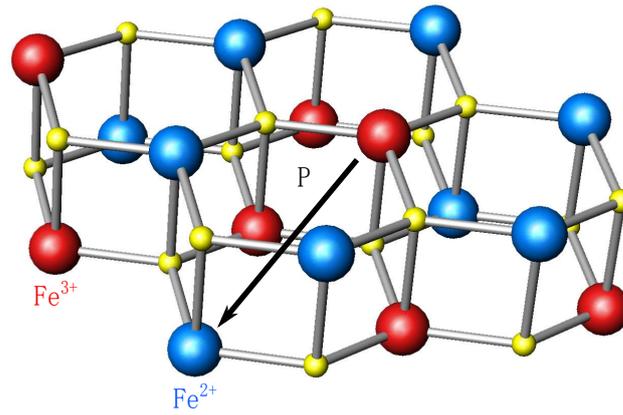


Figura 1.7: Dibujo de la estructura del LuFe_2O_4 donde se puede observar el orden de carga de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} .

en el plano ab (ver Figura 3.1 en la Sección 3.1) [24]. Se piensa que la FE es el resultado de las interacciones magnéticas competitivas entre iones Mn, las cuales están determinadas por las distancias de enlace Mn-O y los ángulos de enlace Mn-O-Mn [25]. Otro ejemplo en que la FE surge luego del ordenamiento magnético (o simultáneamente) es el caso de la perovskita simple $\text{YCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ en la que el origen de la FE se atribuye a la presencia de los iones magnéticos de espín no equivalente Cr^{3+} y Fe^{3+} distribuidos al azar en el sitio B de la perovskita [26].

1.1.4. Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos

Por definición, un material multiferroico es aquel que presenta simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo. Por otro lado, el acople magnetoeléctrico puede existir independientemente de la naturaleza de los parámetros de orden magnético y eléctrico [27]. Por ejemplo, un acople magnetoeléctrico se puede dar en un material FE-PM (o AFM). En la Figura 1.8 se muestra la relación entre materiales multiferroicos y magnetoeléctricos. Como puede observarse, los materiales ferromagnéticos (ferroeléctricos) forman un subconjunto dentro de los materiales magnéticamente (eléctricamente) polarizables así como los paramagnéticos y antiferromagnéticos (paraeléctricos y antiferroeléctricos). La intersección entre los subconjuntos FM y FE representa a los materiales multiferroicos. El acople magnetoeléctrico (círculo verde) es un fenómeno independiente que puede, pero no es excluyente, surgir en alguno de los materiales que son FM y FE.

Separadamente, P en un material ferroeléctrico y M en uno magnético han sido utilizadas para codificar información binaria en *FeRAMs* (*ferroelectric random acces memories*) y *MRAMs* (*magnetic ramdom acces memories*), respectivamente. A su vez, la coexistencia y el acople entre estas dos propiedades en un material magnetoeléctrico permitiría la realización de memorias lógi-

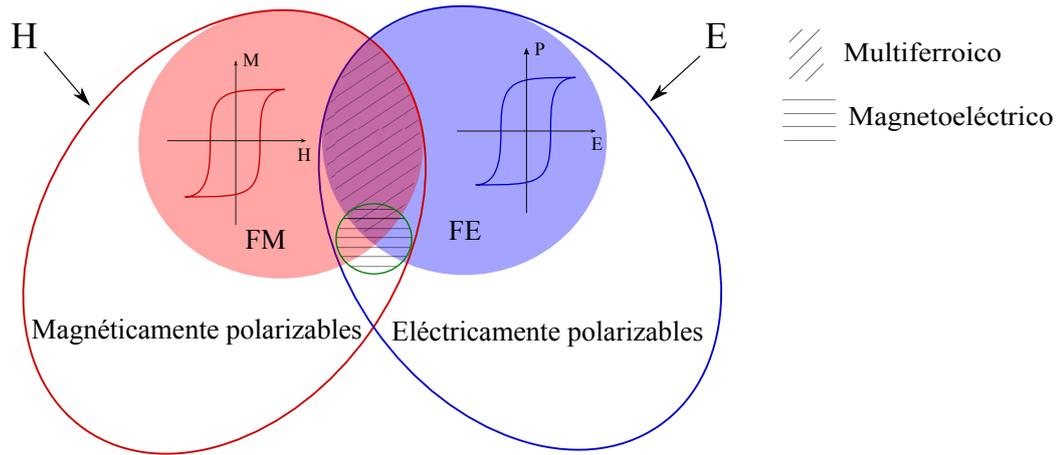


Figura 1.8: Diagrama de conjuntos que muestra las diferencias entre materiales multiferroicos y magnetoeléctricos.

cas de cuatro estados en un único dispositivo, que permitirían por ejemplo, escribir la información eléctricamente y leer la misma de forma magnética. Esto es muy atractivo, dado que permitiría explotar los mejores aspectos de las *FeRAMs* y las *MRAMs*, evitando los problemas asociados con la lectura de la información en las *FeRAMs* y la generación de altos campos magnéticos locales necesarios para la escritura con *MRAMs*.

Un bosquejo de una posible *MERAM* (*magnetolectric random acces memory*) en donde se reduce drásticamente la energía necesaria para la escritura de información de una *MRAM* se muestra en la Figura 1.9. En este dispositivo, la información binaria se almacena según la dirección de la magnetización en la capa inferior ferromagnética (verde oscuro), es leída por la resistencia de la triple capa magnética (R_p cuando la magnetización de las dos capas ferromagnéticas se orientan de forma paralela) y escrita por la aplicación de un voltaje a través de la capa FE-AFM (verde claro). Si la magnetización de la capa inferior FM se acopla con los momentos magnéticos del material magnetoeléctrico (pequeñas flechas blancas), y si el acople magnetoeléctrico del material es suficientemente alto, revirtiendo la polarización ferroeléctrica en la capa magnetoeléctrica se cambia la configuración en la triple capa FM de paralela a antiparalela, y la resistencia de R_p a R_{ap} (resistencia antiparalela). De esta forma, se alcanza una dependencia histerética de la resistencia del dispositivo con el voltaje (curva azul) [28].

Sin embargo, el número de materiales magnetoeléctricos que podrían ser utilizados para *MERAMs* es bastante limitado, y hasta hace unos pocos años atrás, sólo el BiFeO_3 aparecía como un posible candidato. Pero como se dijo anteriormente, el origen de la FE en este compuesto está en los iones Bi^{3+} y el magnetismo es debido a los iones Fe^{3+} , por lo que al estar los ordenamientos

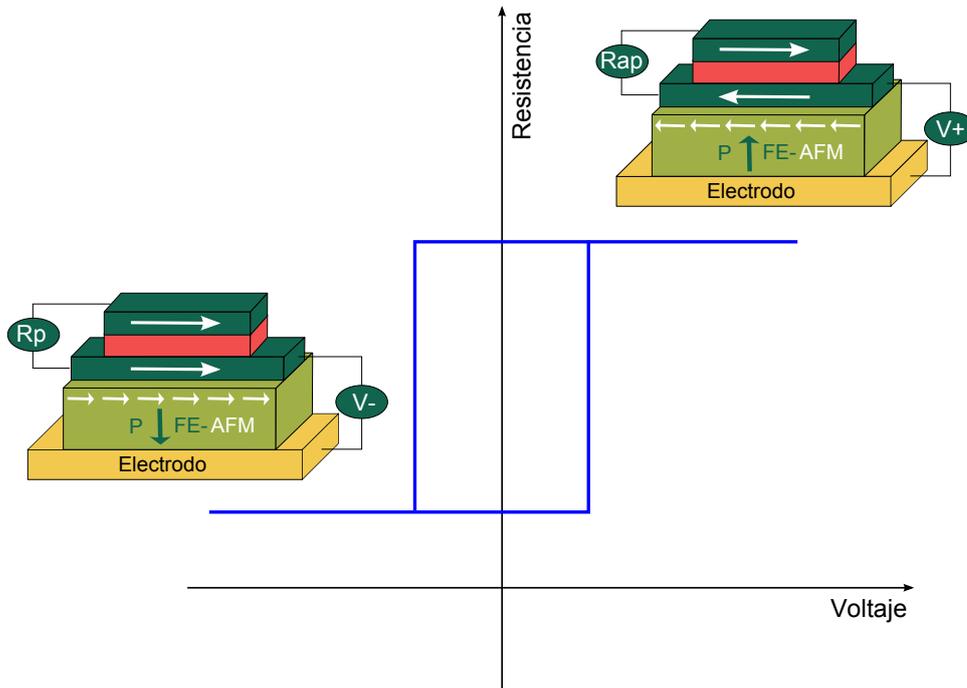


Figura 1.9: Prototipo para una futura memoria magnetoelectrica. Figura adaptada de referencia [28].

FE y magnético asociados a iones distintos, el acoplamiento entre las dos propiedades es muy débil y limita su aplicabilidad en dispositivos magnetoelectricos. Por lo que, si se busca la co-existencia de ferroelectricidad y magnetismo, la mayor posibilidad de éxito se da en los ferroelectricos *impropios* [20].

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es diseñar, sintetizar y caracterizar por diversos métodos nuevos materiales con potenciales propiedades ferroelectricas, magnéticas y magnetoelectricas (o multiferroicas), en especial que pertenezcan a la categoría de FE *impropios*, ya que como se dijo anteriormente, son los más promisorios a la hora de pensar en un fuerte acoplamiento de la red magnética y ferroelectrica. Luego del diseño y la síntesis se analizará en detalle la estructura cristalina, la estructura magnética y algunas otras propiedades físicas intentando establecer correlaciones entre estructura y propiedades que permitan dilucidar el comportamiento y las potencialidades futuras de los nuevos materiales sintetizados.

1.2.2. Objetivos específicos

- Realizar sustituciones catiónicas parciales, en condiciones de síntesis extremas (alta presión de O_2 , en ampollas de cuarzo evacuadas cerradas, en atmósfera de H_2 , etc.) en los

compuestos magnetoeléctricos previamente informados, de manera tal de estabilizar otros estados de oxidación de los metales de transición y/o de los lantánidos y de esta manera producir propiedades exaltadas.

- Sintetizar nuevos compuestos, pero que pertenezcan a las familias estructurales conocidas que presentan los ferroeléctricos *impropios*, no informados previamente, donde tanto el lantánido como el metal de transición estén en estado de oxidación inusuales.
- Finalmente, diseñar y sintetizar nuevos materiales (no pertenecientes a ninguna de las familias conocidas) con potencialidad de tener propiedades magnetoeléctricas, dentro de los compuestos que tengan un ión magnético y un lantánido pequeño, bajo condiciones de síntesis extremas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

RESUMEN: En este capítulo se detallan los instrumentos y métodos experimentales utilizados en la colección e interpretación de los resultados obtenidos en los compuestos estudiados en esta tesis doctoral. Se destaca que todos los compuestos presentados en este trabajo han sido sintetizados en el grupo de Nuevos Materiales del Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

2.1. Métodos de síntesis

Las metodologías para la obtención de compuestos policristalinos se pueden clasificar en dos grandes grupos según la vía de reacción utilizada. Si se utiliza la reacción en estado sólido, los métodos se incluyen dentro de la denominación de vía seca. Ejemplos de estos pueden ser el método cerámico, por microondas, entre otras. En cambio, si la reacción se realiza principalmente en solución, los métodos se ubican dentro de la denominación de vía húmeda. Algunos de ellos son, por ejemplo, los métodos de co-precipitación, sol-gel, hidrotermales, descomposición de complejos inorgánicos, entre otros. En los últimos 15 años, los métodos por vía húmeda han sido ampliamente explorados, debido a que por esta vía de síntesis se obtienen muestras más homogéneas a temperaturas menores y eventualmente con metales de transición en estados de oxidación inusuales [29].

A continuación se comentarán algunos de los más importantes métodos de síntesis de compuestos policristalinos utilizados en la actualidad.

2.1.1. Método Cerámico Tradicional

Este método de síntesis consiste principalmente en calentar por un periodo de tiempo determinado una mezcla que contenga los cationes metálicos correspondientes al compuesto que se

desea sintetizar en un recipiente de un material inerte, para desencadenar la reacción y formando de esta manera el producto deseado.

Además, como la reacción es difusional, un contacto íntimo entre los granos de los reactivos es requerido para la obtención de buenos rendimientos de síntesis. Para ello, existen diferentes métodos de homogeneización de la mezcla de reactivos. Entre ellos se encuentra la molienda manual, que se realiza en morteros de ágata y puede ser llevada a cabo en seco o con algún líquido volátil e inerte (acetona o algún alcohol), la molienda en molinos mecánicos, entre otros. Para realizar los correspondientes tratamientos térmicos se utilizan, por lo general, hornos de resistencia, hornos de espejo, técnicas de arco, etcétera, y la elección del más adecuado dependerá de las temperaturas requeridas en la síntesis.

En esta metodología de síntesis es muy habitual que los tratamientos térmicos se repitan una determinada cantidad de veces, debido a la cinética lenta que poseen las reacciones en estado sólido. Siendo el tiempo de reacción una de las variables que se pueden modificar en los tratamientos térmicos, muchas veces es más efectivo realizar sucesivos calentamientos en periodos cortos de tiempo que realizar un solo tratamiento con un tiempo de reacción excesivamente largo. Esto se debe a que entre estos tratamientos térmicos la muestra es sometida nuevamente a sucesivas moliendas mecánicas y este hecho garantiza una reacción más homogénea de la mezcla de reactivos.

Otra variable importante en los tratamientos térmicos es la velocidad de enfriamiento en las etapas finales de la síntesis. Enfriamientos muy rápidos o "*quenching*" tienden a favorecer la obtención de fases termodinámicamente inestables. Dicho enfriamiento puede realizarse hasta temperatura ambiente o bien hasta menores temperaturas, como por ejemplo la alcanzada con N_2 líquido. Por otro lado, un enfriamiento lento favorecerá la obtención de las fases termodinámicamente más estables.

Una característica destacable de este método de síntesis es la versatilidad que presenta al momento de idear una vía de síntesis específica, ya que la temperatura, la presión, el tiempo y la atmósfera de reacción son variables que pueden ser modificadas de forma controlada, según sea requerido. Se pueden realizar tratamientos térmicos que pueden estar acompañados por altas presiones (isostáticas o bien parciales de algún gas específico) y/o atmósferas enriquecidas en algún gas particular (O_2 , H_2 o Ar, entre otros).

Algunas de sus principales limitaciones provienen del hecho de que en las reacciones en estado sólido, la velocidad está determinada por la difusión de los cationes y aniones. Esta limitación provoca que se necesiten temperaturas de síntesis elevadas, usualmente cercanas a las temperaturas de fusión de alguno de los reactivos o de la nueva fase formada, y tiempos de reacción prolongados para que se complete la reacción, conduciendo además, a los productos que se pueden esperar de acuerdo a consideraciones termodinámicas.

2.1.2. Método de Sol-Gel

El proceso Sol-Gel constituye una ruta coloidal hacia la síntesis de materiales cerámicos que incluye un estado intermedio en donde hay formación de un sol y/o un gel. Por definición, un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido en donde al menos una dimensión de las partículas está entre 1 nm y 1 μm [30]. Por otro lado, un gel es un entramado sólido tridimensional y poroso que rodea a una fase líquida.

Para sintetizar compuestos sólidos a partir de este método, en primer lugar se prepara un sol de los reactivos. En general, éste se prepara a partir de los óxidos, nitratos o carbonatos de los metales deseados, que son disueltos en una solución concentrada de un acomplejante orgánico en agua. El acomplejante más comúnmente utilizado es el ácido cítrico, pero también puede utilizarse ácido tartárico, etilenglicol, úrea, EDTA, entre otros. En algunos casos suele agregarse a la solución cantidades variables de ácido nítrico, con el objetivo de favorecer la solubilidad de alguno de los compuestos de partida. Luego la solución es calentada en una cápsula de porcelana o en un vaso de precipitados de vidrio pirex, sobre una plancha de laboratorio bajo agitación permanente a fin de evaporar el agua y formar el gel. Posteriormente, el gel es calcinado en la misma cápsula y luego secado por varias horas a 120 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar todos los restos de humedad. El sólido obtenido en esta instancia contiene una mezcla íntima y amorfa de todos los iones, junto con una gran cantidad de acomplejante y derivados orgánicos que se formaron durante todo el proceso. Luego, con el objetivo de eliminar la fase orgánica y los derivados volátiles se somete el producto a un calcinado prolongado a temperaturas finales que rondan los 600 $^{\circ}\text{C}$. En esta instancia, dependiendo de la complejidad de cada sistema, puede dar lugar a la formación del producto deseado o requerir algún paso de síntesis posterior. En el último caso, los productos obtenidos pueden ser tomados como precursores con una alta reactividad y homogeneidad para ser tratados térmicamente a temperaturas más elevadas y en atmósferas diversas. Por lo tanto, este método no sólo se utiliza para la obtención de un producto acabado, sino también como un excelente método de síntesis de precursores muy homogéneos y reactivos.

Entre las ventajas de este método se pueden destacar las temperaturas relativamente bajas de preparación de materiales y la formación de materiales muy puros con un alto grado de homogeneidad que no siempre pueden ser conseguidos por los métodos cerámico tradicionales. Una desventaja de este método es que no todos los compuestos sólidos forman un sol, lo cual limita su aplicación a ciertos reactivos.

2.1.3. Método de co-precipitación

Este método está basado en la mezcla de soluciones que contengan los iones de interés, para obtener por precipitación, el precursor deseado. Los reactivos de partida pueden ser nitratos,

carbonatos, oxalatos, citratos, hidróxidos, entre otros. La precipitación más común se realiza mediante la adición de ácido oxálico para la formación de oxalatos, aunque también es habitual la formación de alcóxidos metálicos por adición de alcoholes y la formación de precursores a partir de acetatos y citratos. Numerosos óxidos con estructura tipo perovskita se han obtenido con éxito a partir de precursores metalo-orgánicos derivados de los ligandos carboxilato como el EDTA, oxalato, tartrato y malonato. El precipitado se calienta a temperaturas cercanas a los 100 °C para evaporar restos de solvente y homogeneizar la muestra. El producto resultante es tratado térmicamente a temperaturas que rondan los 400 y 900 °C.

Un inconveniente importante de este método es que no todos los compuestos sólidos son solubles en algún tipo de solvente, lo cual limita la aplicación de este método a ciertos reactivos.

2.1.4. Descomposición térmica de complejos inorgánicos

Este método de síntesis consiste en la obtención de óxidos a partir de la descomposición térmica de complejos inorgánicos. En los complejos inorgánicos la mezcla en cantidades estequiométrica de los cationes metálicos a nivel atómico permite disminuir las temperaturas de síntesis en relación a las registradas por el método cerámico tradicional.

Los óxidos obtenidos por este método son polvos finos y homogéneos, con elevada área superficial, lo cual permite que estos compuestos sean utilizados como catalizadores en diferentes reacciones entre las que se encuentran la combustión del metano [31], reducción de NO por CO [32] y la destrucción catalítica de compuestos orgánicos volátiles [33].

Complejos heteronucleares del tipo $R[MM'(CN)_6] \cdot H_2O$ (donde R=tierra rara, ytrio, metal alcalino térreo, Pb o Bi; M, M'=metal de transición) han sido ampliamente utilizados como precursores de óxidos tipo perovskitas $AMM'O_{3-\delta}$. La descomposición térmica de hexaciano complejos heteronucleares es un método promisorio para la preparación de óxidos mixtos a temperaturas más bajas en comparación con los óxidos sintetizados mediante el método cerámico [29, 34–39]. Con el uso de un precursor que contenga la adecuada relación A/B se puede lograr la formación de perovskitas de fórmula ABO_3 con una estequiometría muy precisa y, por lo tanto, controlando y previniendo la segregación de elementos, generalmente observada en síntesis realizadas por otros métodos [35].

2.2. Caracterización de las muestras sintetizadas

Luego de lograr sintetizar la muestra deseada se procede a la caracterización estructural de la misma y se estudian sus propiedades físicas utilizando diversas técnicas. En este trabajo se han utilizado un número bastante amplio de técnicas experimentales de caracterización de materiales, entre las que se pueden nombrar: Difracción de Rayos X de Polvos (DRXP), Difracción de

Neutrones de Polvos (DNP), Espectroscopia Mössbauer, Análisis Termogravimétricos (TGA) y Térmico Diferencial (DTA), medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético externo, medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura, medidas de permitividad dieléctrica y de corriente piroeléctrica en función de la temperatura y medidas de ciclos ferroeléctricos.

2.2.1. Técnicas de difracción

El análisis de rutina para determinar la pureza y la estructura de los nuevos compuestos sintetizados se realizó mediante DRXP de laboratorio. A partir de la DRXP se puede determinar, en una primera instancia, la pureza, cristalinidad, composición, entre otras cosas, que presenta la fase sintetizada. Además, si los datos son de alta calidad es posible obtener diferentes tipos de información estructural de los mismos.

Luego de determinar la pureza de la muestra y, de ser posible, determinar su estructura cristalina por DRXP, en algunas circunstancias es de gran utilidad el uso de la DNP, ya que esta técnica nos permite obtener información extra en lo que respecta a estructura cristalina y, en el caso de muestras que presenten orden magnético de largo alcance, estudiar su estructura magnética.

2.2.1.1. Difracción de Rayos X de Polvos

Los rayos X se producen bombardeando un blanco metálico, generalmente Cu o Mo con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por una diferencia de potencial. El haz de electrones acelerado hacia el blanco metálico ioniza electrones de la capa K ($1s$) de este, y los rayos X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de las capas de mayor energía L ($2p$) o M ($3p$). Esto da lugar a las líneas de emisión características, $K\alpha$ y $K\beta$. Al aumentar el número atómico del elemento utilizado como blanco metálico la energía de los rayos X característicos aumenta, siendo la longitud de onda (λ) de la línea $K\alpha$ del Cu $1,542 \text{ \AA}$ y la del Mo $0,711 \text{ \AA}$. Se puede seleccionar un haz monocromático de la salida del tubo de rayos X mediante el uso de monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática que es uno de los elementos principales de un experimento de DRXP. Todos los experimentos de DRXP realizados a lo largo de este trabajo fueron medidos utilizando una lámpara de Cu.

Los rayos X pertenecen a la fracción de radiación electromagnética cuya λ es del mismo orden que los parámetros de celda de los cristales. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, estos se convierten en emisores puntuales de esa misma radiación. La radiación emitida se expande en forma de onda esférica e interfiere con la

creada por los átomos del entorno. La interferencia resultante puede ser destructiva o constructiva [8].

Según la formulación de Bragg, para que se observe un haz de radiación difractado deberá ocurrir una interferencia constructiva entre los haces reflejados por los diferentes planos sobre los cuales se encuentran los átomos en un cristal. Para ello, la diferencia de espacio recorrido por dos haces que llegan a distintos planos debe ser un múltiplo entero de λ de la radiación incidente [8]. Ésta es la condición, llamada de Bragg, para que exista un pico de difracción y su ecuación matemática está representada por:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia del haz sobre esos planos. Para una λ constante, el ángulo de incidencia del haz está relacionado con la distancia que separa los planos, la cual está relacionada con la celda unidad.

Existen diversos factores que pueden ser analizados a partir de un patrón de DRXP y éstos vienen determinados por diversas causas. Por ejemplo, el análisis de las posiciones en 2θ de los máximos de difracción en un difractograma de polvos ofrece información del conjunto de espaciamientos interplanares d que caracterizan a cada celda en particular, con lo cual se pueden determinar los parámetros de celda (a , b , c , α , β y γ) utilizando diversos tipos de cálculos. Otra característica de un patrón de difracción es el perfil o forma de los picos de difracción, lo cual está directamente relacionado con una combinación de factores instrumentales tales como la divergencia del haz, el ancho de las ventanas, entre otros y factores relacionados con la microestructura de la muestra, tales como el tamaño del cristal y la presencia de tensiones o defectos en la red.

Finalmente, el análisis de las relaciones de intensidades de los picos de difracción ofrece información sobre la naturaleza química (distribución electrónica) y las posiciones de los átomos que componen la red. Dado que cada centro dispersor en una celda unidad emite una onda de rayos X, que se puede describir como $|F|e^{i\phi}$ (donde $|F|$ es el módulo y ϕ la fase de la onda), la onda resultante de la interferencia, o sea el factor de estructura F_{hkl} [40], es la suma de las ondas emitidas por cada una de las clases de átomos o centros emisores de la celda unidad y se expresa como:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\phi} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.2)$$

donde h , k y l son los índices de Miller del plano cristalino que produce la reflexión, f es la amplitud de “*scattering*” (dispersión) atómico o factor de forma atómica del i -ésimo átomo y $(hx+ky+lz)$ es la posición atómica del i -ésimo átomo de la base. La intensidad de la radiación difractada es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda emitida o bien al cuadrado del módulo del factor de estructura, $|F_{hkl}|^2$ [8].

A su vez, existen otros factores que afectan la intensidad de las reflexiones de difracción, como lo son el factor de temperatura, B , el factor de ocupación, f_{oc} , la multiplicidad, j , y el factor de absorción, A .

- El factor de temperatura, B , tiene en cuenta las vibraciones de los átomos, las cuales modifican la distribución de densidad electrónica. Si se considera que el movimiento térmico de un átomo no es afectado por la vibración de los demás átomos en el compuesto, éste tendrá simetría esférica y recibe el nombre de *factor de temperatura isotrópico*. Por el contrario, si se considera que los átomos no son libres de vibrar igualmente en todas las direcciones, éste formará una elipsoide vibracional y recibe el nombre de *factor de temperatura anisotrópico*.
- El factor de ocupación, f_{oc} , tiene en cuenta el posible hecho que en un cristal, algunos sitios que presentan las mismas propiedades de simetría estén ocupados por más de un tipo de átomos, o bien, no estén ocupados totalmente (vacancias de algún átomo o ion).
- La multiplicidad, j , tiene en cuenta el hecho que dada la Ley de Bragg (Ecuación 2.1), todas las reflexiones que se producen por planos que tengan el mismo espaciamiento interplanar d , ocurrirán a ángulos θ idénticos. En un difractograma de polvos, las intensidades de las reflexiones equivalentes (multiplicidad) se suman en un mismo pico de difracción.
- El factor de absorción, A , tiene en cuenta el hecho que en todas las técnicas de difracción de rayos X, parte de la radiación es absorbida por la muestra. Por esto, se deben corregir las intensidades medidas mediante un factor de absorción.

Los experimentos de DRXP desarrollados en este trabajo fueron llevados a cabo en un difractor de rayos X PANalytical X'Pert Pro, con configuración de Bragg-Brentano, perteneciente al INFIQC. Típicamente, los patrones de DRXP fueron colectados con un paso de $0,02^\circ$ entre 10° y 110° , con tiempos de conteo variables dependiendo del sistema a estudiar.

2.2.1.2. Difracción de Neutrones de Polvos

La producción de neutrones con fines científicos puede llevarse a cabo a partir de dos procesos. El primero de ellos, y más ampliamente utilizado, consiste en el uso de los neutrones altamente energéticos generados en un reactor nuclear por la fisión de los núcleos de Uranio, los cuales son frenados hasta adquirir energías que presenten longitudes de onda asociadas de *de Broglie* acordes a las necesarias para el estudio de sistemas cristalinos o magnéticos (típicamente entre 1 y 3 \AA) [41]. El otro proceso por el cual se generan neutrones para experimentación consiste en una fuente de espalación, en la que un núcleo blanco formado por elementos pesados (Pb, Bi, Ta o W, entre otros) es bombardeado con protones altamente energéticos ($\sim 1 \text{ GeV}$) provenientes de un acelerador de partículas. Éstos colisionan con el blanco, generando núcleos altamente

excitados que emiten neutrones, protones y piones con energía suficiente como para proceder a chocar de nuevo y generar más núcleos excitados. Éstos disminuyen su energía mediante la rápida evaporación de partículas subatómicas, sobre todo neutrones. A continuación, se desintegran emitiendo partículas β , en su mayoría e^+ ya que los núcleos residuales suelen tener demasiados protones, y radiación γ . En circunstancias concretas, el proceso de espalación produce, en promedio, alrededor de 20 neutrones por cada protón. La mayoría de los neutrones producidos emergen del blanco, y son neutrones de evaporación con energías promedio de alrededor de 2 MeV. Estos neutrones deben ser frenados posteriormente, de la misma manera que para el caso de los neutrones generados en un reactor nuclear, con el fin de producir energías acordes para los estudios requeridos [41].

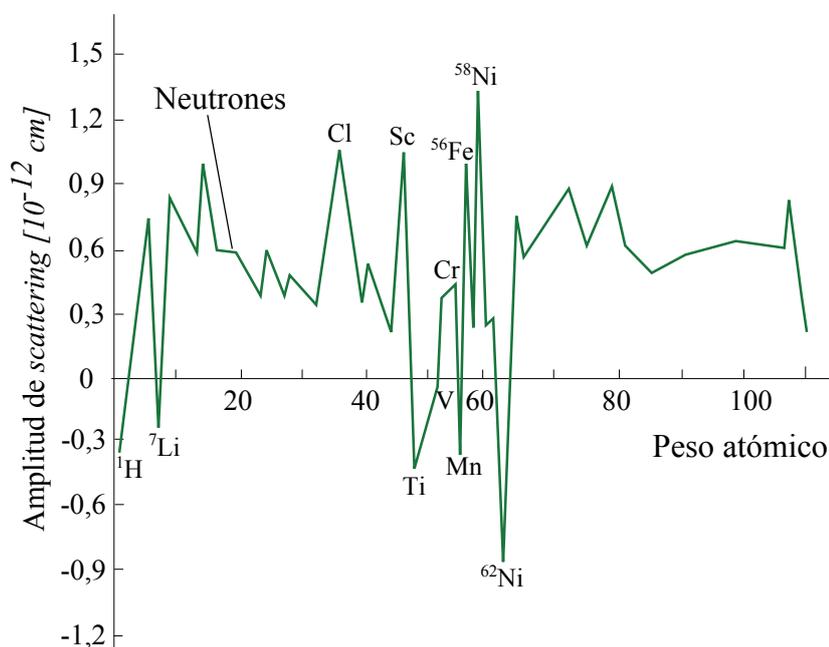


Figura 2.1: Amplitud de *scattering* de neutrones en función del peso atómico.

Los neutrones obtenidos a partir de estas dos técnicas (luego del frenado o moderado) no son monocromáticos, sino que se obtienen partículas con energías bastantes dispersas que caen dentro de un espectro ancho. Por lo que, para lograr obtener información lo más precisa posible es necesaria la utilización de monocromadores que permitan seleccionar la longitud de onda adecuada para la experiencia a realizar. Típicamente se utilizan monocristales de germanio como monocromadores.

La difracción de neutrones está gobernada por las mismas leyes que la difracción de rayos X, pero con la salvedad que los neutrones, al no poseer carga neta, interactúan débilmente con la materia (en principio, sólo con los núcleos atómicos), por lo que la cantidad de muestra necesaria para la realización de experimentos de DNP suelen ser bastante mayores que las utilizadas en DRXP.

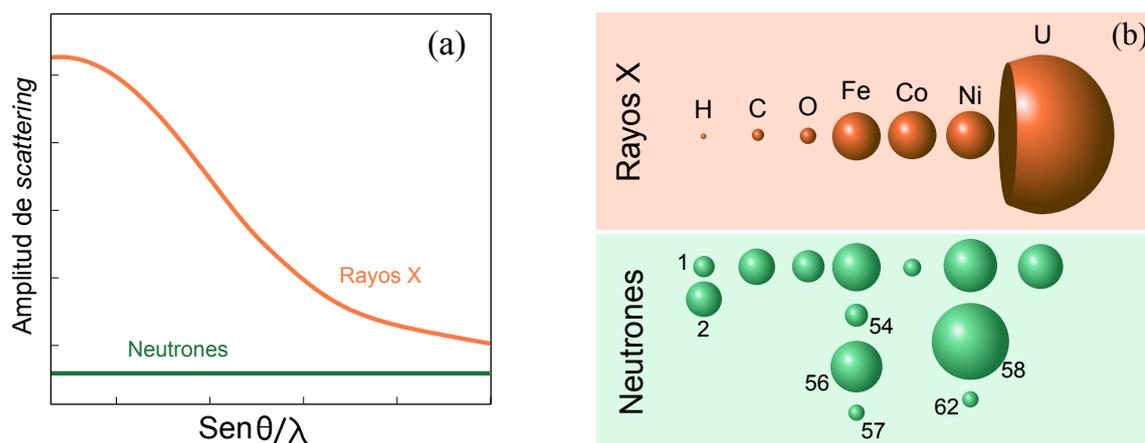


Figura 2.2: a) Comparación entre la dependencia de la amplitud de *scattering* con el ángulo de irradiación para rayos X y neutrones. b) Dibujo esquemático en donde se compara la amplitud de *scattering* de rayos X y neutrones en diferentes elementos.

Dentro de las ventajas más importantes que presenta la DNP respecto a la DRXP se pueden mencionar:

- La amplitud de *scattering* para neutrones depende, en parte, del tamaño del núcleo y crece lentamente con el número másico (con $A^{1/3}$ si se supone constante la densidad del núcleo). Además, la amplitud de *scattering* para neutrones depende fuertemente de los niveles de energía en que se encuentre el núcleo, hecho que hace variar en forma más o menos aleatoria la amplitud de *scattering* de átomo a átomo. Por esta razón, es posible distinguir fácilmente mediante DNP, elementos cercanos en la tabla periódica y hasta poder distinguir diferentes isótopos de un mismo elemento (ver Figuras 2.1 y 2.2b). En cambio, los rayos X interactúan con las nubes electrónicas de los átomos, por lo que la amplitud de *scattering* es proporcional al número atómico Z . Por esta razón, en experimentos de DRXP no se puede diferenciar entre elementos con Z parecidos y es imposible distinguir entre isótopos de un mismo elemento (ver Figura Figura 2.2b).
- Debido a que la interacción de los neutrones se produce con los núcleos de los elementos, las dependencias de las amplitudes de *scattering* no varían con el ángulo de irradiación, como sí ocurre en DRXP (ver Figura 2.2a). Esto se debe a que el núcleo es mucho más pequeño que la longitud de onda del neutrón.
- Otra característica notable de los neutrones es el hecho que los núcleos livianos (como el oxígeno) tienen amplitudes de *scattering* comparables con las de los núcleos pesados, lo cual facilita en nuestro caso el posicionamiento de los oxígenos que componen el material.
- El neutrón posee momento magnético, lo que hace que también pueda interactuar con los

electrones desapareados en átomos de materiales magnéticos. El *scattering* elástico de esta interacción proporciona información acerca de la estructura magnética.

La colección de patrones de DNP resulta una tarea relativamente sencilla. Como se mencionó anteriormente, los neutrones interactúan con los núcleos de los elementos que componen el cristal, por lo que se necesitan masas elevadas de muestra (~ 3 g) si se quiere obtener patrones con buena estadística. La muestra se introduce en portamuestras de vanadio, los cuales luego se colocan en el instrumento. Los portamuestras de vanadio resultan ideales para las medidas de DNP, ya que no generan señales adicionales en los difractogramas. Esto se debe a la muy pequeña amplitud de *scattering* de neutrones que presenta el vanadio ($\sim -0,38$ fm).

Los experimentos de DNP realizados en esta tesis fueron llevados a cabo en dos centros diferentes, el Instituto Laue Langevin (ILL) ubicado en Grenoble, Francia y el Instituto Paul Scherrer (PSI) ubicado en Villigen, Suiza.

- *Instituto Laue Langevin*

En este instituto la fuente de neutrones es un reactor nuclear de alto flujo que opera de forma continua en ciclo de 50 días. Normalmente, hay 4 ciclos por año, lo que da un total de 200 días al año para mediciones. En el reactor se obtienen neutrones calientes, fríos y térmicos disponibles por diferentes tubos de haces que se pueden utilizar en distintas bocas para distintos experimentos.

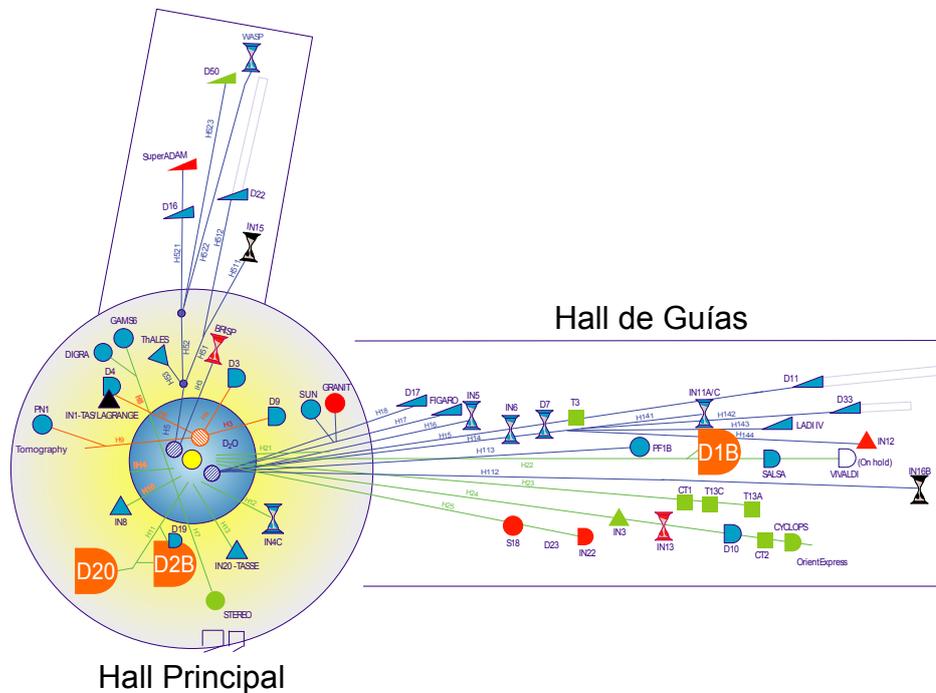


Figura 2.3: Esquema de la distribución de instrumentos alrededor del reactor en el Instituto Laue-Langevin. Se resaltan en anaranjado los instrumentos utilizados en este trabajo. Imagen extraída de la página web del Instituto Laue-Langevin.

En este instituto, los instrumentos están divididos en dos regiones físicas, la primera de ellas es el hall principal del reactor, en donde se encuentra el mismo reactor rodeado por una serie de equipos, los cuales poseen el mayor flujo de neutrones de trabajo. La otra región se denomina hall de guías, la cual contiene una serie de equipos que están a una distancia mayor del reactor. Esto hace que el flujo de neutrones con el que trabajan estos equipos sea considerablemente menor que en los del hall principal. El menor flujo de neutrones en los equipos del hall de guías hace que para coleccionar patrones similares a los del hall principal se requieran mayores tiempos de medida. En la Figura 2.3 se muestra la distribución de los diferentes instrumentos en el ILL. En el desarrollo de este trabajo se han medido patrones de DNP en los equipos D2B y D20 ubicados en el hall principal del reactor y en el instrumento D1B, ubicado en el hall de guías. En la Figura 2.3 se resalta la ubicación de estos instrumentos en el ILL.

El instrumento D2B es un difractor de polvos de muy alta resolución que fue diseñado para alcanzar la mayor resolución posible, sólo limitada por el tamaño de partícula. Trabaja en un gran rango de λ , las cuales se pueden variar fácilmente desde el control con una simple rotación del monocromador. El instrumento D20 es de alto flujo de neutrones y de resolución media. Opera en un alto rango de longitudes de onda y debido a su alto flujo de neutrones y al gran multidetector que posee se pueden coleccionar patrones con buena estadística en algunos segundos, permitiendo el estudio de cinéticas de reacción o el seguimiento de transiciones de fase. A su vez, esto lo hace ideal para investigar la evolución térmica de estructuras magnéticas. El instrumento D1B es un difractor diseñado para experimentos que necesitan un alto flujo de neutrones. Un gran número de experimentos realizados en este instrumento están relacionados con la determinación de estructuras magnéticas, ya que a ángulos pequeños en 2θ , donde se esperan las reflexiones magnéticas, se alcanza una muy alta resolución espacial. Además, dispone de la posibilidad de trabajar con dos longitudes de onda diferentes, 2,52 y 1,28 Å.

En esta tesis se realizaron medidas en estos instrumentos a diferentes temperaturas, desde temperatura superiores a ambiente hasta 2 K y termodifractogramas en este mismo intervalo. Además, se utilizaron diferentes longitudes de onda en las medidas.

- *Instituto Paul Scherrer*

En este instituto, los neutrones provienen de una fuente de espalación denominada SINQ. Ésta es la primer fuente continua del mundo, con un flujo de neutrones de alrededor de 10^{14} neutrones/cm²s⁻¹. Además de neutrones térmicos, un moderador frío de deuterio líquido (fuente fría) desacelera los neutrones corriendo su espectro a menores energías. Estos neutrones han demostrado ser especialmente útiles en la investigación de materiales y sustancias biológicas.

En este trabajo se utilizó el instrumento HRPT (de sus siglas en inglés *High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons*). Este equipo es un difractor multidetector

diseñado como instrumento flexible para estudios de eficiencia de difracción de neutrones de polvos y también para tamaños de muestras muy pequeñas. Posee una gran resolución y una amplia gama de longitudes de onda de neutrones $\lambda=0,94-2,96 \text{ \AA}$, por lo que es posible utilizarlo para estudios cristalográficos (λ menores) como para estudios de estructuras magnéticas (λ mayores).

2.2.1.3. Análisis de los patrones de difracción

En una primera instancia, tanto los datos de DRXP como los de DNP son analizados con el fin de determinar la pureza de la muestra o bien, la falta de cristalinidad. Luego se procede a realizar el indexado de los patrones, utilizando diferentes softwares, tales como TREOR90 [42] o DicVol [43], ambos incluidos en el paquete Fullprof [44]. Con dicho indexado es posible encontrar el sistema cristalino al cual pertenece la fase, y luego, a partir del análisis de las ausencias sistemáticas es posible derivar el grupo espacial al cual pertenece la estructura de los compuestos en estudio. Luego de esta etapa, y con las dimensiones de la celda unidad perfectamente conocidas se debe realizar el refinamiento de la estructura cristalina propuesta. En esta etapa, si el compuesto estudiado es isoestructural con algún otro ya informado del que se conoce el modelo con las posiciones atómicas de los átomos que lo componen se procede a refinar la estructura utilizando como base o modelo de partida dicho modelo, aplicando el método de Rietveld [45]. En caso contrario, pueden presentarse mayores inconvenientes, ya que si no se dispone de un modelo previamente validado, la estructura debe ser resuelta en forma *ab initio*.

El método de Rietveld consiste básicamente, en el ajuste de la curva experimental del difractograma en estudio, con una curva teórica, derivada a partir de la teoría cinemática de la difracción, minimizando punto a punto la diferencia entre las intensidades de ambas curvas por medio del método de cuadrados mínimos. Los parámetros iniciales informados son mejorados iterativamente a través de un proceso cuya convergencia resulta en un ajuste con la curva teórica. En un comienzo, la curva teórica fue descrita por funciones tipo gaussianas y el método era aplicado sólo a casos de DNP donde la definición de los picos era aceptable. Posteriormente, se comenzó a utilizar para datos de DRXP, pero fue necesario adaptar las ecuaciones que describían las formas de los picos, por lo que se comenzó a utilizar funciones tipo lorentzianas e inclusive, mezcla de ambas llamadas pseudo-Voigt. La cantidad a minimizar es el residual S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{calc})^2 \quad (2.3)$$

donde $w_i=1/y_i$, y_i es la intensidad observada (o experimental) en el paso i y y_{calc} es la intensidad calculada en el paso i .

En la formulación de la curva teórica existen dos tipos de parámetros, parámetros no estructurales típicos de la descripción de la curva (ancho de los picos, factores de asimetría, cero de la escala, entre otros) y parámetros estructurales típicos de la descripción cristalográfica (pa-

rámetros de celda, posiciones atómicas, factores térmicos, entre otros). Estos parámetros son ajustados a través de un proceso cuya convergencia indica un buen ajuste de la curva teórica con la experimental.

Teóricamente, las intensidades calculadas en cada posición 2θ están dadas por la ecuación:

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_k [L_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + y_i(2\theta_i) \quad (2.4)$$

donde s es el factor de escala, k indica el plano h, k, l para cada reflexión y L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad. El factor de Lorentz tiene que ver con la corrección necesaria a los haces difractados, el factor de polarización describe la variación de intensidades del haz difractado en función del ángulo de incidencia y el factor de multiplicidad pondera las múltiples contribuciones de los diferentes planos a un mismo valor de d . Además, $2\theta_k$ es la posición central del pico correspondiente al plano k , A_k es el factor de absorción, T_k el factor de transmisión, P_k el de orientación preferencial, $y_i(2\theta_i)$ describe la línea de base con un polinomio de quinto orden o más y Ω es la función que describe el perfil de reflexión. El factor de estructura F_k viene dado por la siguiente ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-2M_j} \quad (2.5)$$

donde el índice j se refiere a los átomos en la celda unidad, h, k y l son los índices de Miller en la reflexión k -ésima, x_j, y_j y z_j son las posiciones atómicas, f_j es el factor de dispersión atómico, M_j el factor de dispersión térmico y N_j el factor de ocupación del átomo j en el sitio determinado.

Como se dijo anteriormente, la Ecuación 2.4, encargada de reproducir teóricamente la curva experimental, está representada por una función gaussiana, lorentziana o una combinación de ambas. Dentro de ella se tiene en cuenta el parámetro H que es el ancho de pico a la mitad de la altura, el cual está expresado por la siguiente ecuación:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.6)$$

donde U, V y W son los llamados parámetros de perfil de los picos.

Existen parámetros numéricos que indican cuan bueno es el ajuste entre el patrón de difracción medido y el calculado. En este método, cada uno de estos índices o factores de ajuste determina los desvíos entre los puntos experimentales y teóricos. Sin embargo, es muy importante tener en cuenta que estos factores son números que aunque predigan un buen resultado, puede no verse reflejado en un buen ajuste. Por lo tanto, es necesario visualizar en forma gráfica el refinamiento y el modelo estructural resultante del mismo, de manera de poder observar si los picos del modelo usado se asemejan al difractograma experimental y si no ocurren desviaciones excesivas en las posiciones atómicas. Los índices más frecuentes utilizados para indicar el grado de ajuste entre el patrón de difracción observado y el calculado son el índice de ajuste del perfil

R_p , el índice de ajuste del perfil completo R_{wp} , el índice esperado del ajuste del perfil R_{exp} , el factor de Bragg R_{Bragg} y el χ^2 . Las expresiones para cada uno de estos factores se muestran a continuación:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (2.7)$$

donde $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ son las intensidades observadas y calculadas en cada punto $2\theta_i$, respectivamente.

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

donde w_i es el peso estadístico de cada punto $2\theta_i$.

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

donde N es el número de puntos del difractograma, P es el número de parámetros refinados y C es el número de ecuaciones que vinculan los parámetros. Teóricamente R_{exp} corresponde a un valor menor que R_{wp} , ya que físicamente significa el número de grados de libertad sobre el total de puntos sumados y es el valor al cual tiende R_{wp} a medida que el refinamiento progresa.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (2.10)$$

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (2.11)$$

donde $I_k(obs)$ e $I_k(calc)$ son las intensidades integradas observadas y calculadas correspondientes a la reflexión k -ésima.

En este trabajo, el método de Rietveld fue aplicado utilizando el software Fullprof, desarrollado por el Dr. Juan Rodríguez-Carvajal en 1993 [44].

Al finalizar el refinamiento estructural es posible realizar un análisis detallado de las peculiaridades que presentan las estructuras, tales como las distancias de enlace, ángulos de enlace o valencias de enlace.

Las valencias de enlace de los iones que forman la estructura se pueden determinar según el modelo de Brown [46, 47]. Este modelo relaciona fenomenológicamente la valencia formal de un enlace con su longitud. En una estructura cristalográficamente no estresada, el modelo establece que la valencia (V_{ij}) del catión (anión) es igual a la suma de las valencias de enlace (v_{ij}) alrededor de ese catión (anión). Las valencias de enlace son calculados con la fórmula $v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0,37]$, donde R_{ij} es el parámetro de enlace de valencia y d_{ij} es la longitud de enlace anión-catión. La valencia de un ión i es $\sum v_{ij}$.

2.2.2. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

En un Análisis Termogravimétrico (TGA) se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. La representación de la masa, o la pérdida de la misma, en función de la temperatura o el tiempo se denominan termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una microbalanza sensible (también llamada termobalanza), un horno, un sistema de gas de purga (gas inerte) y uno de gas reactivo para proporcionar una atmósfera inerte, oxidante o reductora y un sistema computarizado para el control del instrumento, la adquisición y el procesamiento de los datos.

En la Figura 2.4a se muestra, como un ejemplo, el termograma obtenido para $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro al aumentar la temperatura a una velocidad de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$ en atmósfera inerte [48]. Las regiones horizontales, perfectamente definidas de masa constante, corresponden a los intervalos de temperatura en los que los compuestos que se indican son estables. La diferencia de masa (Δm) entre cada etapa de descomposición es una propiedad fundamental de la muestra y puede ser usado para realizar cálculos cuantitativos de cambios en la composición.

Dentro de las aplicaciones de esta técnica se pueden mencionar el estudio de la estabilidad térmica de distintos materiales como los polímeros y cerámicos, el estudio de procesos de descomposición térmica de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas y el análisis cuantitativo para plantear posibles mecanismos de reacción, entre otros.

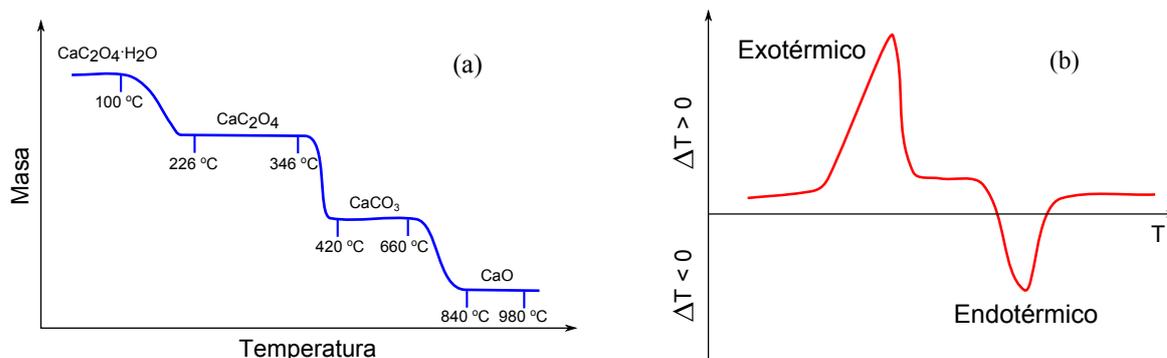


Figura 2.4: a) Termograma de descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera inerte, mostrado como un ejemplo de TGA. b) Ejemplo de una curva DTA.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura o el tiempo cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura requiere el calentamiento de la muestra y el material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_m aumente linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la muestra y la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_m - T_r$)

se controla y se grafica en función de la temperatura de la referencia para dar un termograma diferencial como el que se muestra en la Figura 2.4b. Como puede observarse en esta figura, los picos del análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Cuando ocurre un proceso endotérmico, la temperatura de la muestra es menor que la de la referencia, entonces la curva pasa por un mínimo ($\Delta T < 0$), mientras que si el proceso es exotérmico, la curva pasará por un máximo ($\Delta T > 0$) dado que la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia.

En este trabajo se realizaron medidas TGA y DTA en una Termobalanza Shimadzu DTG-60 perteneciente al grupo de Nuevos Materiales del INFIQC, Dpto. de Fisicoquímica Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Los portamuestras utilizados fueron de aluminio, alúmina o platino. Los dos últimos fueron los más utilizados, dado que son altamente inertes y soportan temperaturas superiores a los 1200 °C.

2.2.3. Medida de propiedades magnéticas

A lo largo de este trabajo se utilizaron varios equipos para medir las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados.

Uno de ellos fue un magnetómetro tipo SQUID (“*Superconducting Quantum Interference Device*”) *Quantum Design* MPMS (“*Magnetic Property Measurement System*”) modelo 5S perteneciente al Centro Atómico Bariloche (CAB). Este equipo está diseñado para el estudio de la magnetización (M) y la susceptibilidad magnética (χ) de cantidades pequeñas de muestras sobre un amplio intervalo de temperaturas (4-400 K) y campos magnéticos (± 5 T). Las mediciones en este instrumento se basan en la cuantización del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor y el equipo está constituido por dos superconductores separados por finas capas aislantes, que forman dos uniones Josephson paralelas.

Otro equipo utilizado fue un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), marca Lake Shore modelo 7307, perteneciente al Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB. Este equipo trabaja con N_2 líquido, por lo que permite realizar medidas en un rango de temperatura comprendido entre 77 y 300 K. Además, este equipo cuenta con la opción de un horno que permite la realización de medidas en el intervalo de temperaturas de 300 a 900 K. La forma en que este equipo mide la magnetización se basa en la detección de la fuerza electromotriz (fem) inducida sobre cuatro bobinas que se encuentran a ambos lados de la muestra. La inducción de la fem sobre las bobinas se produce debido a una variación del flujo magnético dado por el movimiento oscilatorio de la muestra. El campo magnético externo en este equipo es generado por un electroimán con yugo de 7 pulgadas que genera campos magnéticos máximos de ± 1 T.

Por último, también se utilizó una Balanza de Faraday desarrollada y construida en el labo-

ratorio de Resonancias Magnéticas del CAB. Este magnetómetro se basa en el desbalance que se produce en una microbalanza debido a la fuerza que sienten los materiales magnéticos cuando se les aplica un gradiente de campo magnético controlado. Cuenta con un electroimán Bruker de 10 pulgadas que permite campos magnéticos máximos de $\pm 1,25$ T. La microbalanza es de la firma Cahn modelo 1000. Además, tiene adosado un horno de flujo de aire caliente que permite cubrir un rango de medición desde temperatura ambiente a más de 1100 K. Es posible trabajar en atmósferas de distintos gases (inertes, oxidantes, reductores), lo que permite estudiar la evolución de las propiedades magnéticas junto con los cambios composicionales.

2.2.4. Medida de resistividad eléctrica

A través de estas mediciones se determinó el mecanismo de transporte eléctrico de las muestras sintetizadas, analizando el comportamiento de la resistividad de las mismas (ρ) en función de la temperatura.

En primer lugar, para que a una muestra dada se le pueda realizar medidas de ρ , esta debería presentar alguna geometría regular que permita calcular el factor geométrico para que sea posible convertir los valores de resistencia eléctrica de la muestra (R_m) a valores de ρ . En este trabajo se ha optado por cortar las pastillas del material sintetizado con la forma de paralelepípedos, cuya R_m se normaliza según la relación:

$$\rho_m = R_m(A/l) \quad (2.12)$$

donde ρ_m es la resistividad de la muestra, A es el área de la sección transversal a la dirección en la que circula la corriente eléctrica y l es la distancia entre los contactos eléctricos en la muestra.

Existen varios arreglos experimentales útiles para medir ρ , sin embargo, deben considerarse varios factores que afectan la exactitud de este tipo de mediciones.

La manera más sencilla de medir la resistencia de un material es a dos puntas, utilizando las puntas de prueba de un multímetro estándar que se coloca en contacto con la misma, mientras se mide la diferencia de potencial eléctrico (V_m) cuando circula una corriente conocida (i_m) que el multímetro hace pasar a través del material. Con estos valores el instrumento calcula la R_m por medio de la Ley de Ohm.

Sin embargo, existen diversos factores que hacen que en ciertas condiciones el valor medido de R_m no sea el que realmente corresponde a la muestra. Cuando dos conductores se ponen en contacto, fluyen electrones hasta que se igualan los niveles de Fermi de ambos materiales. Esto origina una diferencia de potencial llamada potencial de contacto (V_{cont}). Los electrones de las corrientes que fluyen a través del contacto metal-semiconductor, deben pasar a través de esta región, originando la resistencia de contacto (R_{cont}). Este efecto se reduce haciendo depósitos de plata en el material, disminuyendo el volumen de la región en la que ocurre el gradiente de

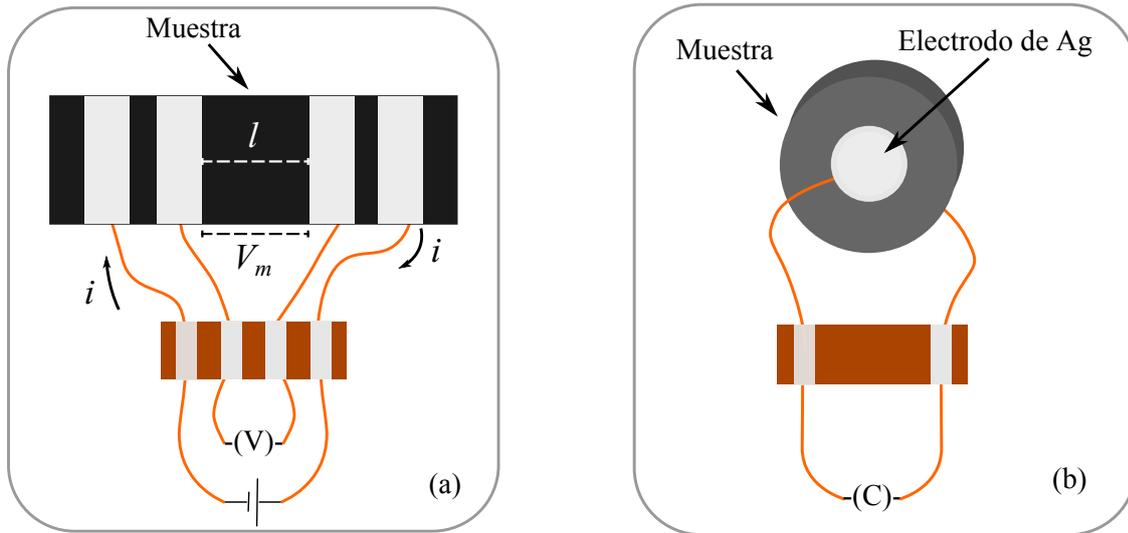


Figura 2.5: a) Dispositivo utilizado para las medidas de ρ vs T según el método de cuatro puntas. b) Dispositivo utilizado para las medidas de ϵ' y ϵ'' vs T en donde se distingue la pastilla de la muestra a medir entre dos electrodos de plata.

potencial, y a su vez, el valor de R_{cont} . A estos tipos de contactos se los llama óhmicos.

Otro método utilizado para la medición de ρ es el llamado de cuatro puntas, que tiene la ventaja de eliminar la R_{cont} de las medidas de R_m y consiste en inyectar una corriente i_m muy pequeña, del orden de los μA , por los dos contactos ubicados en los extremos de la muestra y medir V_m entre los otros dos contactos separados a una distancia l . De esta manera se obtienen medidas potenciométricas de V_m del compuesto en estudio (ver Figura 2.5a). Como en el circuito interior no circula corriente, se elimina la medición de la R_{cont} , mientras que en el método de dos puntas esta resistencia está en serie y se suma a R_m . Aún así, en el método de cuatro puntas no se elimina el V_{cont} , pero éste puede ser eliminado promediando los valores de tensión medidos por el voltímetro en uno y otro sentido de la corriente aplicada.

Un factor adicional que debe considerarse en la medición de la ρ de una muestra policristalina es que la misma está compuesta por un número muy grande de cristalitos o granos y cuando es prensada se favorece el contacto entre ellos y en algunos casos, estos contactos pueden provocar que la resistencia medida sea muy alta, no correspondiendo éstas al seno del material, sino que son consecuencia de este efecto en los bordes de grano. Esto, en algunos casos se logra remediar mediante el proceso de sinterizado de la muestra, que consiste en calentar el material prensado a temperaturas próximas a su temperatura de fusión.

En este trabajo las medidas de ρ fueron realizadas en un equipo instalado en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB utilizando el método de cuatro puntas en el intervalo de 4 a 300 K. El equipamiento de medida está constituido por un nanovoltímetro HP6517A, una fuente

de corriente DC Keithley 6221 y un controlados de temperatura Lakeshore 330.

2.2.5. Medida de propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas de un material están definidas por la permitividad dieléctrica ε . Ésta depende de la capacidad de ciertos materiales para neutralizar parte de un campo eléctrico estático, para lo cual un material dieléctrico debe contener cargas localizadas que pueden ser desplazadas por la aplicación de un campo eléctrico (y almacenar parte de este campo). Este desplazamiento es generalmente denominado polarización. Debido a que en la mayoría de los materiales este desplazamiento de cargas es dependiente del tiempo, la permitividad dieléctrica relativa (a la permitividad del vacío) presenta una componente imaginaria, lo que da lugar a una permitividad compleja definida por la ecuación:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.13)$$

donde la parte real de la permitividad ε' es comúnmente denominada constante dieléctrica y representa la energía almacenada por el material cuando éste se expone a un campo eléctrico, mientras que la parte imaginaria ε'' representa absorciones de energía y atenuaciones, o sea pérdidas dieléctricas. Un parámetro muy importante utilizado en la teoría electromagnética es la tangente de la pérdida ($\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$), el cual se encuentra íntimamente relacionado a fenómenos de conducción.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades dieléctricas de un material están íntimamente relacionadas con la polarización P del mismo, y la ecuación que los vincula es:

$$P = (\varepsilon' - \varepsilon^0)E \quad (2.14)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado y ε^0 la permitividad del vacío.

Existen un gran número de técnicas desarrolladas para medir la permitividad de un dado material. Las descripciones generales de estas y los métodos de medida se encuentran descritos en la literatura [49–51], por lo que sólo se comentarán las metodologías de trabajo llevadas a cabo para las medidas en esta tesis.

Para realizar las medidas de permitividad dieléctrica es necesario prensar la muestra en una pastilla, típicamente de 10 mm de diámetro y algunos milímetros de espesor, a altas presiones. Luego de esto, es importante realizar una sinterización de la misma, con el objetivo de incrementar su densidad a un valor lo más cercano posible a su densidad cristalográfica. Posteriormente se pintan los electrodos con pintura de plata en las caras de la pastilla con el objetivo de armar un condensador de placas paralelas y finalmente se establecen los contactos eléctricos en dichas caras para llevar a cabo la medida (ver Figura 2.5b). En este trabajo se realizaron medidas de ε' y ε'' en el intervalo de temperatura de 4 a 300 K y con frecuencias de excitación variables.

El equipo utilizado para realizar estas mediciones fue armado en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB y cuenta con un medidor de capacidad de alta precisión marca Andeen Haherling 2500A y un controlador de temperatura marca Lakeshore 330.

En el caso de la medición de los ciclos de histéresis fueron utilizadas las mismas pastillas obtenidas para las medidas de ϵ' y ϵ'' . Estas mediciones implican la medición del desplazamiento eléctrico en función del campo eléctrico aplicado y el método utilizado en este trabajo fue el método de doble onda (DWM)[52]. Los campos eléctricos utilizados alcanzaron valores de hasta 40 kV/mm, y las medidas se realizaron a diferentes frecuencias.

Otro experimento para caracterizar las propiedades dieléctricas de un material es realizarle medidas de corriente piroeléctrica I_{piro} [53]. La piroelectricidad es la propiedad que presentan ciertos materiales que al ser sometidos a cambios de temperatura experimentan cambios en la polarización eléctrica. Esto se debe a que dichos cambios de temperatura inducen un campo eléctrico en el interior del material, causado por movimiento de cargas positivas y negativas en los extremos opuestos de la superficie. Este tipo de fenómenos ocurre en materiales ferroeléctricos que contienen polarizaciones espontáneas producidas por dipolos orientados.

Para las mediciones de I_{piro} también se utilizaron las mismas pastillas obtenidas para las mediciones anteriores. Las mediciones fueron realizadas en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB y el elemento principal del equipo utilizado es un electrómetro de marca Keithley 6517A. El protocolo de medida utilizado fue:

- Se estabiliza la muestra a una temperatura mayor que la temperatura de transición ferroeléctrica. En nuestro caso fue suficiente comenzar las medidas a temperatura ambiente.
- Se enfría la muestra con un campo eléctrico aplicado hasta la temperatura que permita el equipo de medida. En nuestro caso fueron 77 K. Si la muestra es ferroeléctrica, este proceso de enfriamiento en presencia del campo eléctrico aplicado garantiza que la muestra se polarice.
- Una vez a 77 K, se pone en cortocircuito durante 30 minutos para asegurar la descarga de las cargas libres en las placas del condensador.
- Se mide la corriente I_{piro} en cortocircuito calentando a velocidad constante.
- Se repiten los tres pasos anteriores, pero con un campo eléctrico aplicado en la dirección inversa al aplicado en el primer caso.

2.2.6. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

La espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe es una técnica que permite estudiar diferentes características de aquellos compuestos que poseen hierro, como su estructura electrónica (estados de

oxidación y espín), las propiedades de enlace entre el átomo Mössbauer y sus ligandos o la simetría molecular. Desde el punto de vista magnético permite conocer la temperatura y el tipo de orden magnético, la distribución de átomos entre posiciones cristalográficas y magnéticamente no equivalentes y las posibles reorientaciones de espín.

Esta técnica se basa en el fenómeno de absorción resonante de la radiación γ por parte de un núcleo, en este caso de hierro. La fuente utilizada para la espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe es la radiación γ emitida por los átomos de ^{57}Co colocados en una matriz de rodio con estructura cúbica. El isótopo ^{57}Co captura un electrón de la capa K , por lo que reduce el número de protones de 27 a 26 (que corresponde al ^{57}Fe) y decae emitiendo tres fotones γ , de los cuales sólo el fotones γ de 14,4 keV se utiliza en el efecto Mössbauer [54].

Para observar el efecto Mössbauer, es necesario cambiar la energía de los rayos γ en una pequeña cantidad, para lo que se utiliza el efecto Doppler, por lo que a la fuente se le proporciona una velocidad conocida y variable por medio de una vibración de la fuente con respecto al absorbente fijo. Para el caso del ^{57}Fe basta con aplicar una velocidad máxima de unos pocos mm/s.

Un núcleo Mössbauer se ve muy afectado por el entorno que le rodea y es especialmente sensible a las interacciones eléctricas y magnéticas. Estas interacciones afectan a la forma de la estructura de los niveles nucleares y, por lo tanto, a las energías de absorción o emisión nucleares.

La información que se obtiene de un espectro Mössbauer depende de varios factores. Cuando la muestra y el emisor son idénticos, el pico de absorción se produce exactamente a la misma energía del fotón γ emitido. Cuando no es así, que es lo que ocurre habitualmente, el pico de absorción se ve desplazado. A este desplazamiento se lo conoce como desplazamiento químico o isomérico, δ . Estos desplazamientos se producen porque los niveles nucleares de los átomos de la muestra se han visto de alguna manera modificados. El δ es especialmente sensible a la densidad electrónica de la capa s mas externa. Estos electrones se ven afectados, principalmente, por el estado de oxidación, el número de coordinación y el tipo de enlace del átomo en estudio.

Para aquellos núcleos que posean un spin nuclear I , mayor que $1/2$, la distribución de la carga positiva en el interior del núcleo deja de ser esférica y se produce un momento cuadrupolar eléctrico, Q . En el caso del Fe, este momento cuadrupolar se manifiesta como un doblete de absorción cuya separación se conoce como desdoblamiento cuadrupolar, Δ . Para que se produzca este efecto es necesario que el campo eléctrico exterior al átomo no sea esférico. Esto se consigue en entornos locales con simetría menor que la cúbica capaz de generar un gradiente eléctrico. En consecuencia, Δ es sensible a la simetría local y a los estados de oxidación de los núcleos Mössbauer.

El desdoblamiento hiperfino (o Zeeman) se produce cuando un núcleo de spin I se introduce en un campo magnético. El campo magnético proviene, generalmente, de las interacciones

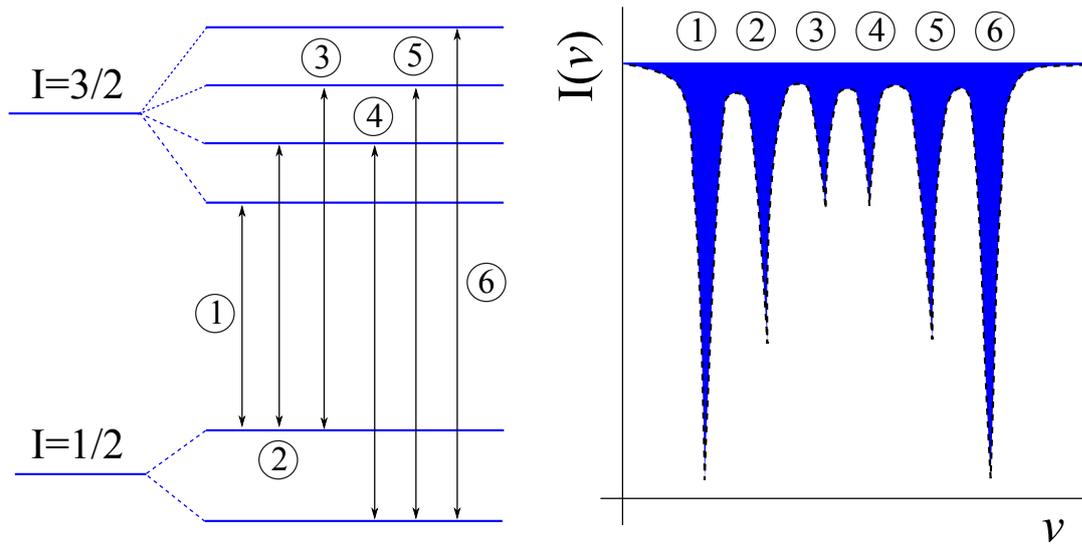


Figura 2.6: Espectro Mössbauer típico que resulta de las interacciones dipolares magnéticas.

magnéticas en el interior de la muestra (FM, FiM o AFM) y provoca que cada nivel nuclear se desdoble en $2I + 1$ subniveles. Como puede observarse en la Figura 2.6, en el caso del ^{57}Fe , el estado fundamental con $I=1/2$ se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado con $I=3/2$ en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas, es decir, que aparecen seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente. En una muestra policristalina con los cristales orientados al azar, la relación de intensidades de las líneas del sexteto es 3:2:1:1:2:3. La diferencia de velocidad entre los picos más alejados da información del campo magnético hiperfino [54].

Los espectros Mössbauer mostrados en este trabajo fueron medidos a temperatura ambiente en un espectrómetro Mössbauer convencional operando en el modo de aceleración constante y en geometría de transmisión. Los rayos γ fueron provistos por una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh con una actividad inicial de 50 mCi (miliCurie). Los valores de desplazamiento isomérico se reportaron, en todos los casos relativos al $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente.

Capítulo 3

Familia RCrMnO_5

RESUMEN: En este capítulo se presenta la síntesis y la caracterización estructural, magnética, eléctrica y dieléctrica de los seis nuevos miembros de la familia de compuestos RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er). Estos óxidos fueron preparados bajo presiones moderadas de oxígeno y altas temperaturas. La caracterización estructural fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos. La caracterización magnética fue realizada mediante medidas de magnetización versus temperatura (y campo magnético) y la caracterización eléctrica fue llevada a cabo mediante medidas de resistividad eléctrica y permitividad dieléctrica versus temperatura. Además, se realizó una comparación entre los parámetros estructurales de estos nuevos compuestos con los compuestos isoestructurales RMn_2O_5 y RFeMnO_5 , analizando como la incorporación de $\text{Cr}^{3+/4+}$ en los diferentes sitios intersticiales de la estructura afecta a los diferentes ángulos y distancias de enlace.

3.1. Introducción

Los compuestos de estequiometría RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{catión lantánido}$) han despertado el interés de los científicos debido a que en el año 2008 se descubrió que exhiben propiedades magnetoeléctricas [55]. Además, en estos compuestos la ferroelectricidad está directamente relacionada con los cambios magnético que exhibe el material y la polarización eléctrica cambia simultáneamente con el orden magnético. Por lo tanto, la física de los compuestos RMn_2O_5 está controlada por la magnitud de las interacciones magnéticas competitivas, mientras que éstas interacciones dependen de parámetros estructurales y del tamaño del catión R^{3+} [56–58]. La interrelación entre ferroelectricidad y magnetismo en estos óxidos sugiere la atractiva posibilidad de controlar la polarización eléctrica con la aplicación de un campo magnético externo y viceversa, que pueda permitir el diseño de nuevos dispositivos para aplicaciones prácticas.

Una desventaja de esta familia de compuestos es la baja temperatura a la que el magnetismo

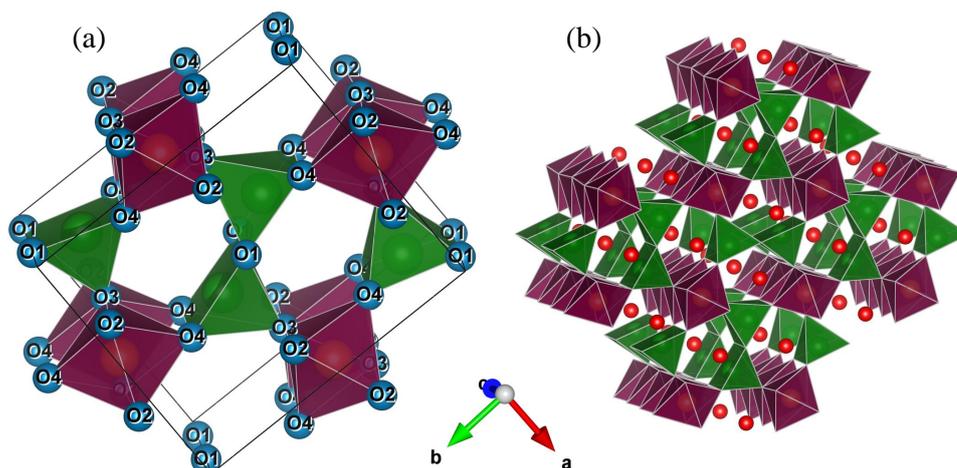


Figura 3.1: Vista a lo largo del eje c de la estructura cristalográfica de RMn_2O_5 . a) Dibujo de una celda unidad de RMn_2O_5 mostrando los cuatro oxígenos cristalográficamente diferentes. Los octaedros (poliedros violetas) y las pirámides (poliedros verdes) se corresponden con los poliedros Mn^{4+}O_6 y Mn^{3+}O_5 . Los octaedros se unen entre sí a través de los O2 y los O3, formando cadenas infinitas a lo largo del eje c . Estas cadenas se unen a los dímeros $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_9$ a través de los O3 y O4. b) Vista extendida de la estructura cristalográfica de RMn_2O_5 , en donde se muestra la ubicación del catión R^{3+} en la estructura (esferas rojas). Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [60].

y la ferroelectricidad aparecen. Muchos de los compuestos RMn_2O_5 reportados experimentan dos transiciones antiferromagnéticas a ~ 40 y ~ 20 K, y dos transiciones ferroeléctricas a las mismas temperaturas [59]. Esto último impide la utilización de estos compuestos en dispositivos que funcionen a temperatura ambiente, por lo que es necesario buscar nuevos óxidos relacionados que presenten este comportamiento a temperaturas mayores.

Los compuestos RMn_2O_5 poseen una estructura cristalina ortorrómbica y pertenecen al grupo espacial $Pbam$. Su estructura presenta dos sitios cristalográficos diferentes para el manganeso, con diferente número de oxígenos coordinados y diferente estado de oxidación del manganeso (ver Figura 3.1). El catión Mn^{4+} se ubica en el sitio de coordinación octaédrico $4f$ (Mn^{4+}O_6), mientras que el cation Mn^{3+} (ion Jahn-Teller) se ubica en el sitio $4h$ y está enlazado a cinco oxígenos formando una pirámide distorsionada (Mn^{3+}O_5) [24]. La estructura cristalina de los compuestos RMn_2O_5 está formada por cadenas infinitas de octaedros Mn^{4+}O_6 unidos por las aristas a lo largo del eje c . Estas cadenas infinitas de octaedros están unidas entre sí a través de dímeros $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_9$ formados por las pirámides Mn^{3+}O_5 . Además, la estructura posee cuatro sitios cristalográficos diferentes para los aniones O^{2-} . En la Figura 3.1 se muestra un dibujo de la estructura cristalográfica de estos compuestos.

Con el objetivo de introducir nuevas interacciones magnéticas en los miembros de la familia RMn_2O_5 , un gran número de compuestos isoestructurales fueron previamente reporta-

dos. Entre ellos se encuentran los compuestos RFeMnO_5 ($\text{R}=\text{Y}$, Tb, Dy, Ho, Er y Yb) [61–66], $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_5$ [67], YGaMnO_5 [68], RCrGeO_5 ($\text{R}=\text{Nd-Er}$, Y) [69], $\text{NdMn}_{1.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_5$ [70] y RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Y}$ y Dy) [71, 72]. En el caso de los compuestos RFeMnO_5 el remplazo de Mn^{3+} por Fe^{3+} en el sitio piramidal induce fuertes interacciones antiferromagnéticas entre el Fe^{3+} y los iones Mn^{4+} ubicados en los sitios octaédricos, generando un comportamiento ferrimagnético en el compuesto. En estos compuestos, se observa alguna proporción de desorden antisitio. Aproximadamente el 7% de los sitios octaédricos $4f$ está ocupado por cationes Fe^{3+} y cerca del 15% de los sitios piramidales $4h$ contiene cationes Mn^{4+} (dependiendo del catión de los lantánidos utilizado). Cuando el catión R^{3+} es Bi^{3+} , las unidades BiO_8 están fuertemente distorsionadas en comparación con la distorsión observada en otros compuestos RFeMnO_5 , y esto se debe a la presencia del par de electrones inertes $6s^2$ del catión Bi^{3+} [61–67]. La presencia de iones no magnéticos Ga^{3+} y Ge^{3+} en YGaMnO_5 [68] y RCrGeO_5 [69] en los sitios piramidales, simplifica las interacciones magnéticas en este tipo de estructuras. Cuando Cr es introducido en la estructura (reemplazando la mitad de la cantidad de cationes manganeso), se encontró un importante nivel de desorden antisitio entre los sitios octaédricos y piramidales [71, 72]. Finalmente, cuando se reemplaza la mitad de la cantidad de iones manganeso en el sitio octaédrico por Ru, enlaces Ru-Ru aparecen entre las cadenas de octaedros, donde este enlace metal-metal se establece a pesar de los octaedros compartiendo aristas [70].

3.2. Síntesis e identificación de las fases

Los precursores de las muestras policristalinas RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm}$, Gd, Eu, Tb, Ho y Er) fueron preparados por el método de vía húmeda sol-gel. Cantidades estequiométricas de R_2O_3 , MnO y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (de pureza $\geq 99,99\%$) fueron disueltas en ácido cítrico, adicionando unos mililitros de HNO_3 para facilitar la disolución del óxido de la tierra rara o lantánido. La solución fue evaporada lentamente permitiendo la formación de una resina orgánica que contiene una distribución homogénea de los cationes metálicos involucrados. Esta resina fue calentada hasta 120 °C durante 5 h, luego a 300 °C durante 3 h y finalmente a 600 °C por 12 h con el objetivo de eliminar toda la materia orgánica. Este tratamiento produjo un precursor homogéneo y muy reactivo que fue finalmente tratado a altas temperaturas y altas presiones de oxígeno para poder obtener la fase pura RCrMnO_5 .

La síntesis de los compuestos RCrMnO_5 requiere condiciones oxidantes moderadas, debido a que es necesario estabilizar el estado de oxidación 4+ del manganeso y el cromo. Inicialmente, el precursor fue tratado a temperaturas entre 900 y 1000 °C en atmósfera de aire. En estos tratamientos no se consiguió obtener un porcentaje importante de la fase deseada RCrMnO_5 y el producto mayoritario de la síntesis dependió de la identidad del catión R^{3+} . Para cationes

R³⁺ con radios iónicos mayores que el radio del Ho³⁺ el producto mayoritario de la síntesis fue la fase perovskita RMnO₃ y para cationes R³⁺ con radio iónico menor que el Dy³⁺ el producto mayoritario fue la fase pirocloro R₂M₂O₇ (donde M=Cr y/o Mn). Luego de obtener resultados negativos en los tratamientos térmicos en aire se procedió a realizar tratamientos en una atmósfera más oxidante, para lo cual se procedió a realizar los mismos en un horno de alta presión de oxígeno, en el cual se pueden alcanzar presiones de oxígeno de hasta 200 Bar y temperaturas de hasta 1000 °C. En esta instancia se procedió a probar las mejores condiciones para obtener la fase RCrMnO₅ en su forma más pura. Para esto, se cuenta con tres variables en los tratamientos térmicos, la temperatura, la presión de O₂ y el tiempo de tratamiento. En tratamientos realizados a muy altas presiones de oxígeno (cercanas a los 200 Bar) y temperaturas del orden de los 900 °C, en todos los casos se estabilizó la fase competitiva RCrO₄, en la cual el Cr está presente en el inusual estado de oxidación 5+. A temperaturas superiores a los 950 °C y una presión de oxígeno del orden de los 42 Bar una considerable cantidad de la fase perovskita RCrO₃ fue estabilizada. Cuando el catión R³⁺ tiene un tamaño menor al del Er³⁺ la fase competitiva pirocloro fue estabilizada, es más, para tierras raras con radios iónicos menores que el de Er³⁺ la fase RCrMnO₅ no pudo ser estabilizada con una pureza superior al 70 %, siendo la fase pirocloro la principal impureza detectada. Las condiciones de temperatura, presión de oxígeno y tiempo de tratamiento para obtener la pureza más alta posible de la fase RCrMnO₅ (R=Sm, Eu, Gd, Tb, Ho y Er) son mostradas en la Tabla 3.1.

| R ³⁺ | Presión de O ₂ [Bar] | Temperatura [°C] | Tiempo [h] | RCrMnO ₅ [%] | RCrO ₃ [%] | RCrO ₄ [%] | R ₂ Mn ₂ O ₇ [%] |
|-----------------|---------------------------------|------------------|------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Sm | 45 | 900 | 12 | 97,5 | 1,6 | 0,9 | — |
| Eu | 40 | 900 | 12 | 97,9 | 2,1 | — | — |
| Gd | 42 | 950 | 12 | 98,1 | 1,9 | — | — |
| Tb | 42 | 950 | 12 | 98,9 | 1,1 | — | — |
| Ho | 42 | 900 | 12 | 97,7 | 1,1 | 1,2 | — |
| Er | 115 | 900 | 12 | 97,9 | 0,9 | — | 1,2 |

Tabla 3.1: Condiciones de síntesis para obtener el mayor porcentaje de pureza de la fase RCrMnO₅. Además, se muestra el porcentaje de las fases minoritarias.

La identificación estructural inicial de las fases fue llevada a cabo mediante DRXP de laboratorio, utilizando la radiación K α del Cu. Los patrones de DRXP medidos a temperatura ambiente se muestran en la Figura 3.2. Los patrones de las seis muestras son muy similares y muestran una alta cristalinidad y una alta pureza de la fase RCrMnO₅ (purezas mayores al 97 %). Los mismos fueron indexados con una celda unidad ortorrómbica e isoestructural con la fase RMn₂O₅. Pequeñas cantidades de impurezas fueron detectadas en todos los patrones (RCrO₃, RCrO₄ y R₂Mn₂O₇).

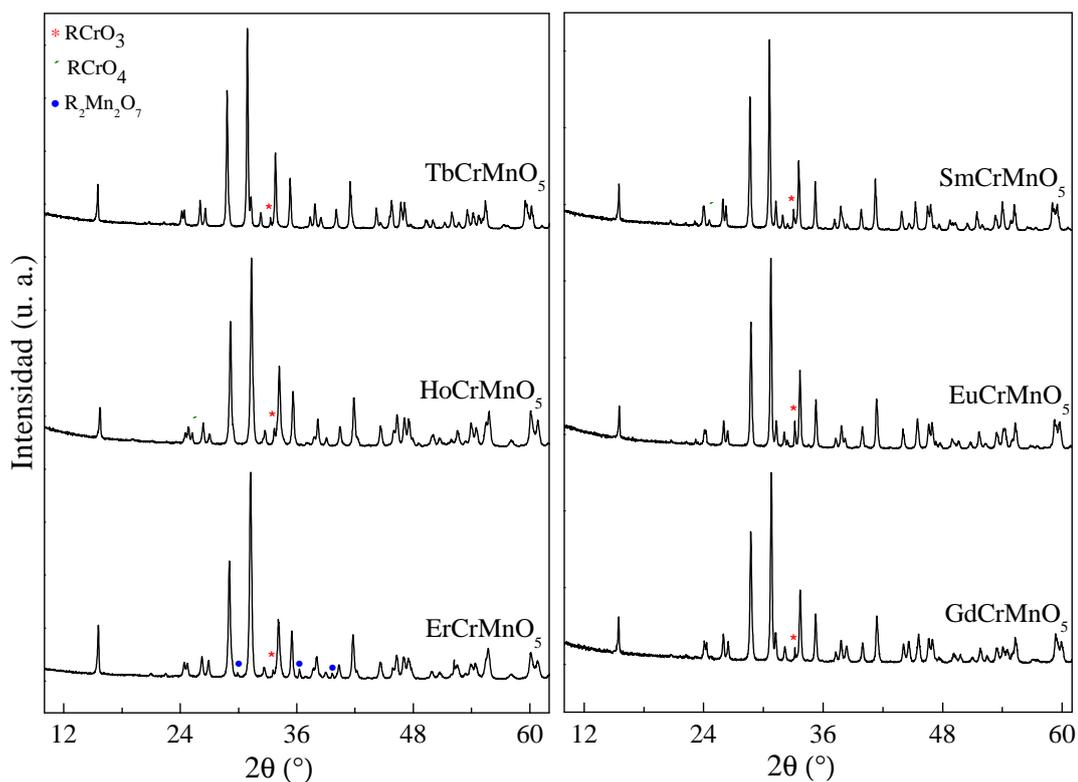


Figura 3.2: Patrones de DRXP de las muestras RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er). Las estrellas, cruces y círculos indican las reflexiones más intensas de las fases minoritarias RCrO_3 , RCrO_4 y $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

3.3. Refinamiento de la estructura cristalina

El refinamiento de las estructuras cristalinas fue realizado mediante el método de Rietveld [45] usando el programa Fullprof [44], ajustando el perfil de los picos con una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Inicialmente la caracterización estructural fue llevada a cabo analizando los datos de DRXP medidos a temperatura ambiente. Las estructuras fueron refinadas utilizando el grupo espacial $Pbam$ (# 55), tomando como modelo estructural de partida el del compuesto DyCrMnO_5 [66]. Los cationes R^{3+} y los aniones $\text{O}^{2-}(2)$ fueron colocados en los sitios cristalográficos $4g$ ($x, y, 0$), los cationes $\text{Mn}^{3+/4+}$ en el sitio $4f$ ($0, 1/2, z$), los cationes $\text{Cr}^{3+/4+}$ y los aniones $\text{O}^{2-}(3)$ en el sitio $4h$ ($x, y, 1/2$), los aniones $\text{O}^{2-}(1)$ en el sitio $4e$ ($0, 0, z$) y los aniones $\text{O}^{2-}(4)$ en el sitio $8i$ (x, y, z) (ver Figura 3.1). De estos refinamientos se determinaron de manera muy precisa los parámetros de red de los compuestos. Los parámetros de red obtenidos y el volumen de la celda unidad se muestran en la Tabla 3.2.

La Figura 3.3 muestra la evolución de los parámetros de red como una función del radio iónico de R^{3+} , utilizando los valores de los radios dados en la tabla de Shannon para el cation coordinado por ocho oxígenos [73]. Un incremento de los parámetros de red, y por lo tanto

| R ³⁺ | a [Å] | | b [Å] | | c [Å] | | V [Å ³] | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|---------------------|------------|
| | 300 | 3 | 300 | 3 | 300 | 3 | 300 | 3 |
| Sm | 7,3908(4) | ———— | 8,5881(4) | ———— | 5,7212(3) | ———— | 363,15(4) | ———— |
| Eu | 7,3545(4) | ———— | 8,5694(4) | ———— | 5,7210(4) | ———— | 360,56(5) | ———— |
| Gd | 7,3183(5) | ———— | 8,5533(6) | ———— | 5,7198(3) | ———— | 358,05(5) | ———— |
| Tb | 7,2892(5) | 7,2754(2) | 8,5349(5) | 8,5342 (3) | 5,7149(2) | 5,7038(2) | 355,55(4) | 354,15 (2) |
| Ho | 7,2286(5) | 7,2016(4) | 8,4963(5) | 8,4977 (5) | 5,7095(4) | 5,7045 (3) | 350,66(3) | 349,11 (4) |
| Er | 7,2020(4) | 7,1827(4) | 8,4679(4) | 8,4636 (5) | 5,7019(5) | 5,6928(3) | 347,74(5) | 346,07 (3) |

Tabla 3.2: Parámetros de red (a , b y c) y volumen obtenidos del refinamiento de los datos de DRXP para las muestra RCrMnO₅ (R=Sm, Eu, Gd, Tb, Ho y Er) a 300 K. Los datos a 3 K fueron obtenidos del refinamiento de los patrones de DNP.

también un incremento del volumen de la celda unidad, es observado cuando el radio iónico de la tierra rara aumenta.

A los compuestos TbCrMnO₅, HoCrMnO₅ y ErCrMnO₅ se les realizaron experimentos de DNP. Los mismos fueron colectados a temperatura ambiente y a 3 K en el difractor de alta resolución D2B ($\lambda = 1,5939(2)$) ubicado en el Instituto Laue-Langevin en Grenoble (Francia). Además, a estos tres compuestos se les realizaron experimentos de DNP en un amplio intervalo de temperaturas (de 3 a 300 K) en el instrumento de alto flujo de neutrones D20 ($\lambda = 2,4229(2)$), ubicado en el mismo instituto. Es importante destacar que en las muestra SmCrMnO₅, EuCrMnO₅ y GdCrMnO₅ estos experimentos no pudieron ser realizados debido a que el Sm, Eu y Gd son átomos altamente absorbentes de neutrones.

Para las muestras con R=Tb, Ho y Er se realizó un refinamiento de la estructura cristalina a temperatura ambiente combinando los datos de DRXP y de DNP, estos últimos colectados en el instrumento D2B. Para las muestras con R altamente absorbentes de neutrones Sm, Eu y Gd la estructura cristalina fue refinada utilizando únicamente los datos de DRXP.

Es importante destacar que el refinamiento de las ocupaciones de Cr/Mn en el mismo sitio cristalográfico es imposible de realizar con los datos de DRXP debido a que la amplitud de *scattering* de los rayos X para los iones Cr^{3+/4+} y Mn^{3+/4+} es muy similar. Sin embargo, estas ocupaciones pueden ser determinadas de una manera muy precisa de los datos de DNP, debido a la amplitud de *scattering* de signo opuesto que presentan el Cr y el Mn (3.635 fm y -3.73 fm, respectivamente).

El refinamiento de los datos de DNP mostró una significativa mejora cuando se incluyó desorden antisitio entre Cr y Mn en los distintos sitios cristalográficos. Se encontró un importante desorden antisitio en las tres muestras analizadas (ver ocupaciones del sitio $4f$ y $4h$ en la Tabla 3.3) y esto también había sido observado en las muestras con Y [71] y Dy [72]. Además, se pudo determinar la composición refinada de las muestras, debido a que en el refinamiento final

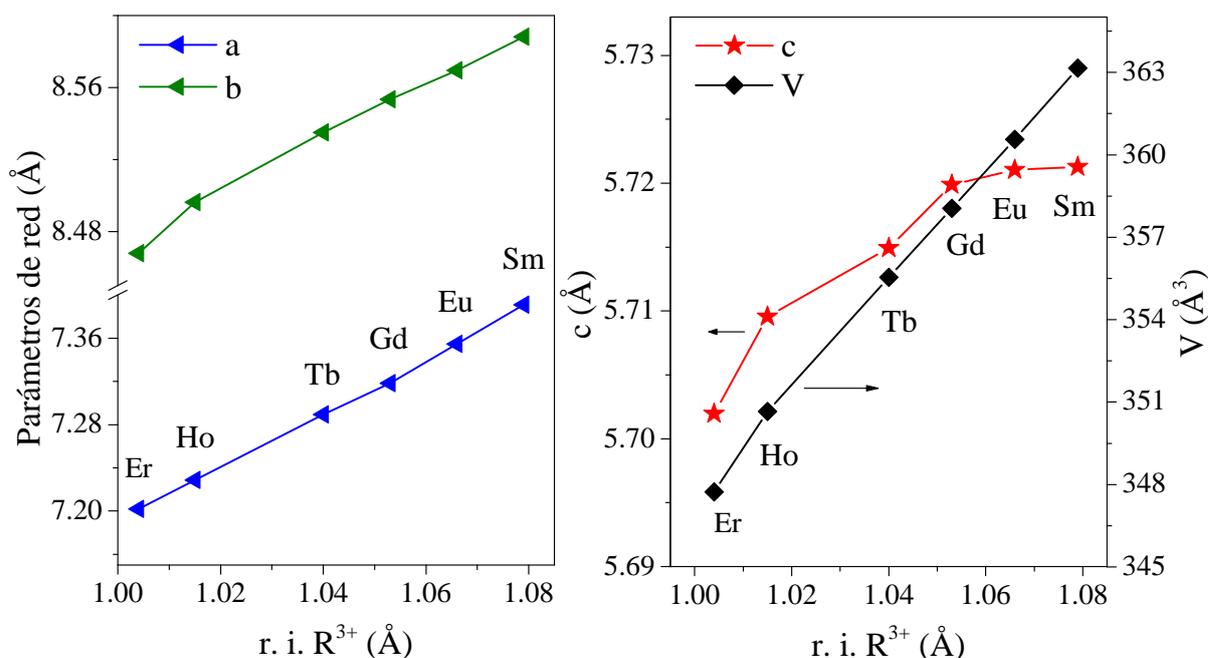


Figura 3.3: Variación de los parámetros de red y el volumen con el radio iónico de la tierra rara para la serie de compuestos RCrMnO_5 .

la ocupación parcial de Cr/Mn en los sitios $4f$ y $4h$ fue desacoplada. Las composiciones refinadas finales obtenidas para las tres muestras a las que se les pudieron realizar experimentos de DNP son: $\text{TbCr}_{0,97}\text{Mn}_{1,03}\text{O}_5$, $\text{HoCr}_{0,89}\text{Mn}_{1,11}\text{O}_5$ y $\text{ErCr}_{0,87}\text{Mn}_{1,13}\text{O}_5$. Como puede observarse, las composiciones refinadas finales fueron algo diferentes de la composiciones nominales (RCrMnO_5), pero el excelente acuerdo entre los patrones teóricos y experimentales valida estos resultados (ver Figura 3.4). En la Figura 3.4 se muestra el mejor resultado obtenido del refinamiento Rietveld combinado de los datos de DRXP y de DNP a temperatura ambiente para las muestras con $\text{R} = \text{Tb}$, Ho y Er . Las impurezas minoritarias fueron incluidas en el refinamiento como una segunda o tercera fase cristalográfica (RCrO_3 [74], RCrO_4 [75] y $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [76]). El porcentaje de estas impurezas presentes en cada compuesto pudo ser determinado y los mismos se muestran en la Tabla 3.1.

La Figura 3.5 muestra la relación estequiométrica Cr/Mn por fórmula de RCrMnO_5 en función del radio iónico de R^{3+} . Los valores para las muestras con Y [71] y Dy [72] fueron obtenidos de bibliografía. La relación estequiométrica Cr/Mn (x/y en la Figura 3.5 para $\text{RCr}_x\text{Mn}_y\text{O}_5$) muestra un comportamiento lineal, que incrementa con el aumento del radio iónico de R^{3+} . En el recuadro de la Figura 3.5 puede observarse que la cantidad de Cr en la estructura aumenta con el aumento del radio iónico de R^{3+} , mientras que lo opuesto ocurre con la cantidad de Mn. Esto indica que la estructura tiene un radio iónico de R^{3+} “ideal” para la formación de la composición nominal ($x/y=1$). Cuando el radio iónico de R^{3+} difiere del “ideal”, la estructura comienza a expulsar una porción del Cr y del catión lantánido para formar las impurezas iden-

| R ³⁺ | Sm [DRXP] | Eu [DRXP] | Gd [DRXP] | Tb [DNP] | Ho [DNP] | Er [DNP] |
|--|------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| T [K] | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| <i>R 4g (x, y, 0)</i> | | | | | | |
| <i>x</i> | 0,14086(2) | 0,13996(2) | 0,13918(2) | 0,13824(2) | 0,13817(2) | 0,13886(2) |
| <i>y</i> | 0,17287(2) | 0,17222(2) | 0,17186(2) | 0,17088(2) | 0,17264(2) | 0,17015(2) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,166(2) | 0,324(5) | 0,180(4) | 0,299(2) | 0,406(2) | 0,654(2) |
| <i>(Cr, Mn) 4f (0, 1/2, z)^{oct}</i> | | | | | | |
| <i>z</i> | 0,26423(7) | 0,26414(8) | 0,26552(10) | 0,26293(5) | 0,26038(5) | 0,26130(5) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,692(6) | 0,693(6) | 1,481(6) |
| <i>Ocup.</i> [%] | 0,60/0,40* | 0,60/0,40* | 0,60/0,40* | 0,60(1)/0,40(1) | 0,53(1)/0,47(1) | 0,50(1)/0,51(1) |
| <i>(Mn, Cr) 4h (x, y, 1/2)^{pir}</i> | | | | | | |
| <i>x</i> | 0,40393(4) | 0,40286(5) | 0,40004(7) | 0,40263(5) | 0,40431(5) | 0,40561(6) |
| <i>y</i> | 0,35302(4) | 0,35049(5) | 0,35327(6) | 0,35250(5) | 0,34993(6) | 0,35009(6) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 1,341(4) | 1,023(7) | 0,775(6) |
| <i>Ocup.</i> [%] | 0,63/0,37* | 0,63/0,37* | 0,63/0,37* | 0,63(1)/0,37(1) | 0,64(1)/0,36(1) | 0,63(1)/0,37(1) |
| <i>O1 4e (0, 0, z)</i> | | | | | | |
| <i>z</i> | 0,27664 | 0,27664 | 0,27664 | 0,27672(7) | 0,27170(7) | 0,27368(7) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,743(4) | 0,892(7) | 1,042(4) |
| <i>O2 4g (x, y, 0)</i> | | | | | | |
| <i>x</i> | 0,16566 | 0,16566 | 0,16566 | 0,16565(6) | 0,16510(7) | 0,16898(7) |
| <i>y</i> | 0,44395 | 0,44395 | 0,44395 | 0,44375(4) | 0,44259(6) | 0,44240(5) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,502(4) | 0,679(7) | 0,149(5) |
| <i>O3 4h (x, y, 1/2)</i> | | | | | | |
| <i>x</i> | 0,15617 | 0,15617 | 0,15617 | 0,15606(6) | 0,15407(7) | 0,14856(7) |
| <i>y</i> | 0,43202 | 0,43202 | 0,43202 | 0,43169(4) | 0,42839(6) | 0,42744(6) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,738(4) | 0,988(7) | 0,640(6) |
| <i>O4 8i (x, y, z)</i> | | | | | | |
| <i>x</i> | 0,39546 | 0,39546 | 0,39546 | 0,39546(3) | 0,39227(4) | 0,39218(4) |
| <i>y</i> | 0,20884 | 0,20884 | 0,20884 | 0,20886(2) | 0,20799(4) | 0,20790(4) |
| <i>z</i> | 0,24916 | 0,24916 | 0,24916 | 0,24916(6) | 0,24766(7) | 0,24614(8) |
| <i>B</i> [Å ²] | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,566(4) | 0,724(6) | 0,649(7) |
| χ^2 | 3,41 | 2,83 | 1,88 | 2,67 | 7,38 | 7,01 |
| <i>R_p</i> [%] | 8,99 | 8,64 | 7,82 | 1,92 | 8,68 | 9,87 |
| <i>R_{wp}</i> [%] | 12,7 | 11,5 | 10,7 | 2,50 | 12,6 | 14,1 |
| <i>R_{esp}</i> [%] | 6,89 | 6,82 | 7,78 | 1,53 | 4,64 | 5,33 |
| <i>R_{Bragg}</i> [%] | 6,14 | 5,54 | 4,58 | 5,0 | 5,69 | 4,94 |

Tabla 3.3: Parámetros estructurales obtenidos luego del refinamiento con el método de Rietveld de los compuestos RCrMnO₅. *Las ocupaciones consideradas para las muestras de Sm, Eu y Gd fueron las obtenidas para la muestra de Tb (ver explicación en el texto).

tificadas luego del tratamiento térmico (RCrO₃ y RCrO₄). De aquí que se puede pensar que el radio iónico “ideal” para la formación de la composición nominal debe ser levemente mayor que el radio iónico del Tb³⁺. Desafortunadamente, a las muestras con R= Gd³⁺, Eu³⁺ y Sm³⁺ fue imposible realizarles experimentos de DNP para así, poder obtener la composición experimental y corroborar la composición nominal (x/y=1) esperada en estas muestras.

Para obtener alguna información de la distribución de los estados de oxidación de los iones

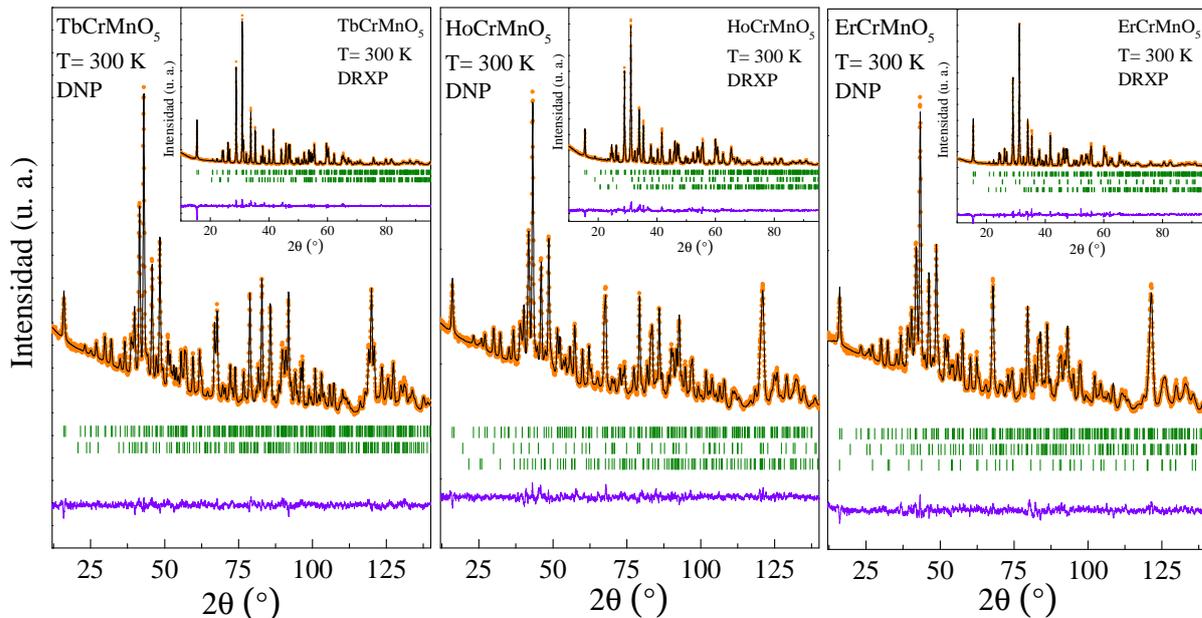


Figura 3.4: Refinamiento combinado de las muestras $R\text{CrMnO}_5$ ($R=\text{Tb, Ho y Er}$) a 300 K. Se muestra el patrón experimental (círculos anaranjados), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DNP y DRXP (estos últimos en los recuadros). Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de las diferentes fases cristalográficas incluidas en el refinamiento.

en la estructura, se realizaron una serie de cálculos de valencia de enlace con el modelo de Brown [46, 47]. Este modelo relaciona fenomenológicamente la valencia formal de un enlace con su longitud. En una estructura cristalógicamente no estresada, el modelo establece que la valencia (V_{ij}) del catión (anión) es igual a la suma de las valencias de enlace (v_{ij}) alrededor de ese catión (anión). Las valencias de enlace son calculadas con la fórmula $v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0,37]$, donde R_{ij} es el parámetro de valencia de enlace y d_{ij} es la longitud de enlace anión-catión. La valencia de un ión i es $\sum v_{ij}$. La Tabla 3.4 muestra las valencias ($\sum v_{ij}$) obtenidas para cada ion en las muestras $R\text{CrMnO}_5$. En los casos de los sitios ocupados por Cr y Mn (sitios octaédricos y piramidales) la valencia de enlace informada fue calculada haciendo un promedio pesado teniendo en cuenta la ocupación de cada ión en cada sitio cristalográfico.

El refinamiento de las ocupaciones de los sitios octaédricos $(\text{Mn, Cr})\text{O}_6$ y piramidales $(\text{Mn, Cr})\text{O}_5$ muestra que el sitio octaédrico (sitio de Wyckoff $4f$) está más ocupado por Cr que por Mn, mientras que en el sitio piramidal (sitio de Wyckoff $4h$) ocurre lo opuesto (hay mayor cantidad de Mn que de Cr) y esto puede observarse en la Tabla 3.3. Esto último también fue observado en las muestras con Y [71] y Dy [72]. Las valencias obtenidas en la Tabla 3.4 sugieren que los cationes en el sitio octaédrico presentan un estado de oxidación $4+$, $(\text{Mn, Cr})^{4+}\text{O}_6$, y los cationes en el sitio piramidal presentan un estado de oxidación $3+$, $(\text{Mn, Cr})^{3+}\text{O}_5$. Esto está en concordancia con el hecho que el catión Mn^{3+} tiene una gran preferencia por el sitio piramidal, debido al efecto

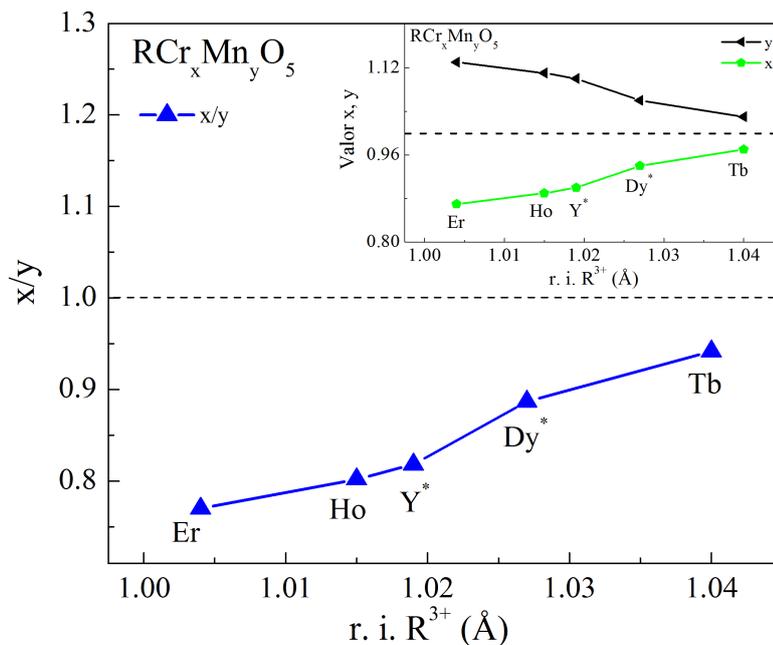


Figura 3.5: Relación estequiométrica Cr/Mn en la fórmula $\text{RCr}_x\text{Mn}_y\text{O}_5$ en función del radio iónico del catión R^{3+} ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}[72], \text{Y}[71], \text{Ho}$ y Er). La línea punteada indica la relación de la composición nominal 1:1. Recuadro: variación de la composición del Cr y Mn en $\text{RCr}_x\text{Mn}_y\text{O}_5$ en función del radio iónico del catión R^{3+} .

Jahn-Teller exhibido por este ion. Desde ahora en adelante, se llamará M a los sitios octaédricos y M' a los piramidales.

De las ocupaciones obtenidas para el Cr y el Mn en los sitios octaédricos y piramidales (ver Tabla 3.3) y la valencia promedio para cada sitio cristalográfico (estimada con los cálculos de valencia de enlace, ver Tabla 3.4), se plantearon los modelos de distribución de iones mostrados en la Tabla 3.5 para las muestras RCrMnO_5 .

Es importante aclarar que para las muestras con $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd fue utilizado el modelo de distribución de iones obtenido para la muestra TbCrMnO_5 , debido a que, como se explicó ante-

| Atomo | Sm | Eu | Gd | Tb | Ho | Er |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R | 3,279(7) | 3,205(7) | 3,174(7) | 2,955(7) | 3,069(9) | 2,850(9) |
| M | 3,500(7) | 3,538(7) | 3,581(7) | 3,615(7) | 3,704(9) | 3,812(9) |
| M' | 3,122(7) | 3,147(7) | 3,192(7) | 3,221(7) | 3,076(9) | 3,146(9) |
| O1 | 2,059(9) | 2,004(9) | 2,035(8) | 2,016(4) | 1,971(6) | 1,968(4) |
| O2 | 1,885(9) | 1,868(8) | 1,848(8) | 1,824(5) | 1,904(7) | 1,808(7) |
| O3 | 1,981(8) | 2,007(8) | 2,104(8) | 2,087(5) | 2,042(6) | 2,107(6) |
| O4 | 1,989(8) | 2,006(8) | 1,980(8) | 1,947(5) | 2,010(5) | 1,962(6) |

Tabla 3.4: Valencias determinadas con modelo de valencias de enlace para R, M (sitio octaédrico), M'(sitio piramidal) y O.

| Modelo de distribución de iones |
|---|
| $\text{Sm}[\text{Cr}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,63}\text{Cr}_{0,37}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |
| $\text{Eu}[\text{Cr}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,63}\text{Cr}_{0,37}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |
| $\text{Gd}[\text{Cr}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,63}\text{Cr}_{0,37}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |
| $\text{Tb}[\text{Cr}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,63}\text{Cr}_{0,37}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |
| $\text{Ho}[\text{Cr}_{0,53}\text{Mn}_{0,47}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,64}\text{Cr}_{0,36}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |
| $\text{Er}[\text{Cr}_{0,50}\text{Mn}_{0,51}]_{\text{oct}}^{4+}[\text{Mn}_{0,63}\text{Cr}_{0,37}]_{\text{pir}}^{3+}\text{O}_5$ |

Tabla 3.5: Modelo de distribución de iones obtenido para las muestras RCrMnO_5 .

riormente, fue imposible realizar experimentos de difracción de neutrones en estas tres muestras. Se eligió la composición de la muestra con Tb porque el radio iónico del Tb^{3+} es el más cercano de los analizados al radio iónico del Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} .

La estructura cristalina de RCrMnO_5 se muestra en la Figura 3.1. La estructura contiene cadenas infinitas de octaedros M^{4+}O_6 a lo largo del eje c compartiendo aristas (a través de los O2 y O3). Estas cadenas se unen unas con otras a través de dímeros $\text{M}'_2\text{O}_9$ (unidos a través de los O1) interconectados a través de los O3 y O4 para formar la red tridimensional. Los cationes de las tierras raras están en los huecos de la red coordinados por 8 oxígenos.

Como se muestra en la Tabla 3.6, los sitios octaédricos (M^{4+}O_6) son algo irregulares, con tres pares de distancias (M-O2, M-O3 y M-O4) considerablemente diferentes entre ellas. La distancia promedio en función del radio iónico de R^{3+} para todos los poliedros de la estructura se muestra en la Figura 3.6a, b y c (triángulos azules). La distancia promedio en los sitios octaédricos $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$ no muestra un cambio apreciable con el radio iónico de R^{3+} (Figura 3.6 y Tabla 3.6). Los octaedros M^{4+}O_6 comparten sus lados opuestos O2-O2 y O3-O3 formando cadenas a lo largo del eje c (Figura 3.1). Además, en la Tabla 3.6 se puede observar que la separación M-M dada por el lado O2-O2 (S2) y la dada por el lado O3-O3 (S3) no son iguales, siendo la S2 significativamente mayor.

En los sitios piramidales $\text{M}'^{3+}\text{O}_5$ hay tres distancias diferentes, la distancia axial $\text{M}'-\text{O}_3$ y las distancias ecuatoriales $\text{M}'-\text{O}_1$ (x2) y $\text{M}'-\text{O}_4$ (x2) (ver Tabla 3.6). Como en el caso de los sitios octaédricos, la distancia promedio $\langle \text{M}'-\text{O} \rangle$ en los sitios piramidales no muestra un cambio apreciable con la variación de R^{3+} (Figura 3.6c y Tabla 3.6).

Los cationes R^{3+} están rodeados por ocho oxígenos y el poliedro formado es similar a un anti-prisma cuadrado R^{3+}O_8 . La distancia promedio $\langle \text{R}-\text{O} \rangle$ aumenta de Er a Sm consistentemente con el aumento del radio iónico de R^{3+} (Figura 3.6a y Tabla 3.6).

Los compuestos RCrMnO_5 derivan de los óxidos isoestructurales RMn_2O_5 . Estos últimos contienen un Mn^{3+} y un Mn^{4+} por fórmula [24] y para formar la fase RCrMnO_5 se reemplazó la mitad del Mn por Cr. Además, los compuestos RCrMnO_5 también son isoestructurales con

| | Sm [DRXP] | Eu [DRXP] | Gd [DRXP] | Tb [DNP] | Ho [DNP] | Er [DNP] |
|--|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| R³⁺O₈ | | | | | | |
| R-O1(x2) | 2,4070(2) | 2,3968(2) | 2,3887(2) | 2,3755(2) | 2,3567(3) | 2,3470(2) |
| R-O2 | 2,3354(2) | 2,3368(2) | 2,3360(3) | 2,3372(3) | 2,3023(4) | 2,3149(4) |
| R-O2 | 2,4312(2) | 2,4234(2) | 2,4174(3) | 2,4092(3) | 2,4165(4) | 2,3725(4) |
| R-O4(x2) | 2,3809(2) | 2,3799(2) | 2,3775(2) | 2,3765(2) | 2,3372(3) | 2,3236(4) |
| R-O4(x2) | 2,5208(2) | 2,5114(2) | 2,5016(2) | 2,4921(2) | 2,4874(3) | 2,4884(4) |
| <R-O> | 2,4230(2) | 2,4171(2) | 2,4111(4) | 2,4043(6) | 2,3852(4) | 2,3757(4) |
| (Cr,Mn)⁴⁺O₆ | | | | | | |
| M-O2(x2) | 2,0041(4) | 2,0001(4) | 2,0022(5) | 1,9868(19) | 1,9675(3) | 1,9845(2) |
| M-O3(x2) | 1,8690(3) | 1,8657(4) | 1,8562(5) | 1,8628(2) | 1,8659(3) | 1,8371(3) |
| M-O4(x2) | 1,9549(6) | 1,9501(2) | 1,9460(1) | 1,9404(1) | 1,9324(2) | 1,9253(2) |
| <M-O> | 1,9427(6) | 1,9386(5) | 1,9348(6) | 1,9300(2) | 1,9220(3) | 1,9156(3) |
| (Mn,Cr)³⁺O₅ | | | | | | |
| M'-O1(x2) | 1,9316(3) | 1,9459(4) | 1,9352(4) | 1,9280(2) | 1,9501(3) | 1,9330(2) |
| M'-O3 | 1,9529(4) | 1,9446(5) | 1,9083(5) | 1,9199(3) | 1,9273(4) | 1,9634(4) |
| M'-O4(x2) | 1,8966(3) | 1,8808(3) | 1,8942(4) | 1,8873(2) | 1,8805(3) | 1,8849(3) |
| <M'-O> | 1,9219(4) | 1,9196(3) | 1,9134(5) | 1,9101(10) | 1,9177(3) | 1,9198(6) |
| M-M (via O2) | 3,0236(7) | 3,0229(7) | 3,0385(9) | 3,0051(4) | 2,9730(5) | 2,9792(7) |
| M-M (via O3) | 2,6979(7) | 2,6992(7) | 2,6832(9) | 2,7096(3) | 2,7359(5) | 2,7215(6) |
| M'-M' | 2,8967(6) | 2,9346(7) | 2,9063(8) | 2,8906(3) | 2,9010(5) | 2,8790(6) |
| M'-O1-M' | 97,15(3) | 97,88(4) | 97,34(4) | 97,11(6) | 96,12(1) | 96,27(6) |
| M-O2-M | 97,94(3) | 98,17(4) | 98,71(4) | 98,27(8) | 98,14(1) | 97,29(1) |
| M-O3-M | 92,40(3) | 92,67(4) | 92,57(5) | 93,32(8) | 94,30(1) | 95,59(1) |
| M-O3-M' | 133,45(3) | 133,38(3) | 133,39(4) | 132,99(1) | 132,28(2) | 131,36(2) |
| M-O4-M' | 123,55(2) | 123,20(3) | 123,75(4) | 123,71(7) | 122,63(2) | 121,89(2) |

Tabla 3.6: Principales distancias interatómicas (Å) y ángulos seleccionados (°) para las muestras RCrMnO₅ a 300 K.

los óxidos RFeMnO₅. Es esperable que estas tres familias de compuestos presenten la misma estructura dado los radios iónicos comparables de los iones Cr³⁺ (en coordinación seis 0,615 Å), Mn³⁺ (en coordinación seis y cinco 0,645 y 0,580 Å, respectivamente), Fe³⁺ (en coordinación seis 0,645 Å), Mn⁴⁺ (en coordinación seis 0,530 Å) y Cr⁴⁺ (en coordinación seis 0,550 Å) [73]. Sin embargo, se encontraron algunas diferencias entre estas tres familias de compuestos cuando se analizó la distancia de enlace de los poliedros R³⁺O₈, M'³⁺O₅ y M⁴⁺O₆. En la Figura 3.6a, b y c se muestra una comparación de la distancia enlace promedio de los poliedros de estas tres familias de compuestos en función del radio iónico de R³⁺.

En la Figura 3.6a puede observarse que en las distancias <R-O> hay un muy buen acuerdo entre las tres familias.

Considerando los octaedros M⁴⁺O₆, como puede observarse en la Figura 3.6b, la variación

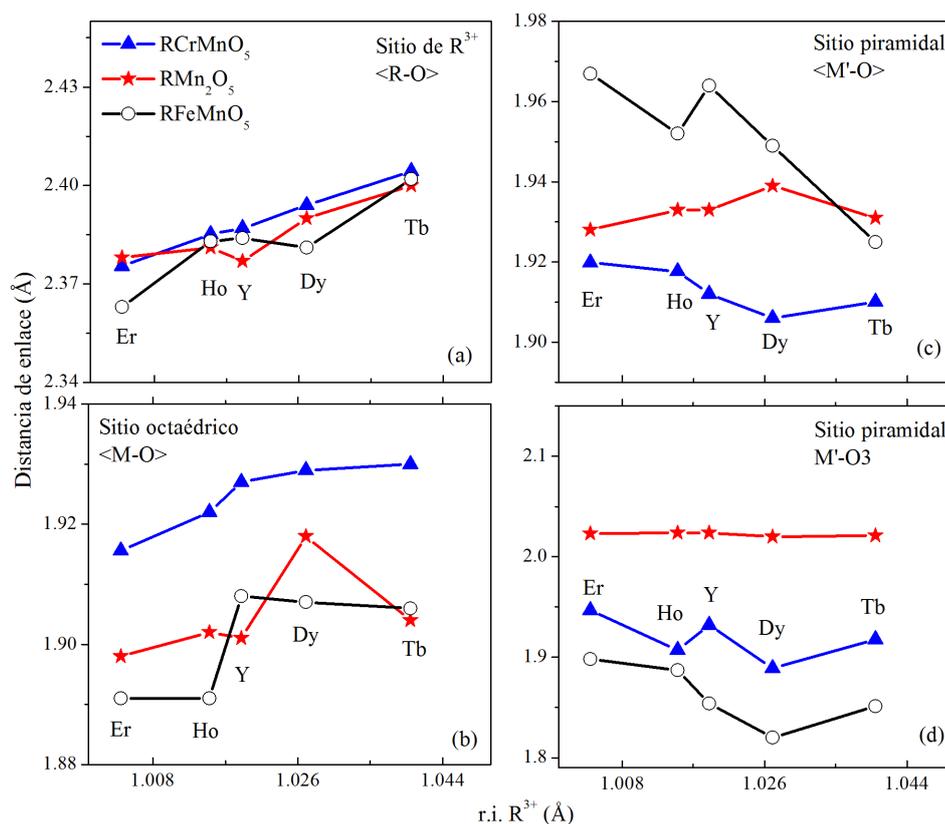


Figura 3.6: Comparación de las distancias de enlace de RCrMnO₅ (triángulos azules), RMn₂O₅ (estrellas rojas) y RFeMnO₅ (círculos vacíos) en función del radio iónico de R³⁺. Los datos para YCrMnO₅ [71], DyCrMnO₅ [72], RMn₂O₅ (R=Tb, Ho y Er)[24], DyMn₂O₅ [77] y RFeMnO₅ (R= Y, Tb, Dy, Ho y Er) [61–65] fueron obtenidos de bibliografía.

en las distancias promedio con el radio iónico de R³⁺ no es muy significativo, pero en todos los compuestos analizados las distancias de enlace promedio en RCrMnO₅ son mayores que en RMn₂O₅ y RFeMnO₅. Probablemente, esto esté relacionado con el hecho que en RCrMnO₅ más de la mitad de los cationes Mn⁴⁺ fue reemplazada por el cation ligeramente más grande Cr⁴⁺ cuando lo comparamos con RMn₂O₅ (donde el sitio está completamente ocupado por Mn⁴⁺) [24] y con RFeMnO₅ (donde el sitio está ocupado casi en un 95 % por Mn⁴⁺ y un 5 % por Fe³⁺, dependiendo de la tierra rara) [61–65].

Considerando las pirámides M'³⁺O₅ (ver Figura 3.6c), en las muestras RCrMnO₅ este sitio está ocupado aproximadamente en un 65 % por Mn³⁺ y en un 35 % por Cr³⁺ (ver Tabla 3.3). Por el contrario, en RMn₂O₅ el sitio está completamente ocupado por Mn³⁺[24] y en RFeMnO₅ está principalmente ocupado por Fe³⁺ (aproximadamente en un 85 % ocupado por Fe³⁺ y un 15 % por Mn³⁺, dependiendo de la tierra rara) [61–65]. Las distancias de enlace ecuatoriales M'-O₁ y M'-O₄ en RCrMnO₅ son similares con las correspondientes distancias Mn-O en las pirámides Mn³⁺O₅ de los compuestos RMn₂O₅ [24] pero son más cortas que las correspondientes distancias Fe-O en las pirámides Fe³⁺O₅ de los compuestos RFeMnO₅ [61–65]. Por el contrario, como se

observa en la Figura 3.6d, la longitud de los enlaces axiales M'-O en RFeMnO₅ son menores que en RCrMnO₅ y estas últimas son menores que las observadas en RMn₂O₅. Esto puede estar asociado con el hecho que aproximadamente la mitad de los cationes Jahn-Teller Mn³⁺ en RMn₂O₅ han sido reemplazados por el catión Cr³⁺ en RCrMnO₅ (ver Tabla 3.3) favoreciendo una disminución de la longitud de enlace axial en el sitio piramidal. En RFeMnO₅ este efecto es más marcado, debido a que casi todos los cationes Jahn-Teller Mn³⁺ en RMn₂O₅ han sido reemplazados por el catión esférico Fe³⁺ [61–65].

3.4. Evolución térmica de los patrones de difracción de neutrones

Como se dijo anteriormente, se midieron patrones de DNP en el intervalo de 3 a 300 K (instrumento D20 $\lambda = 2,4229(2)$) y patrones de alta resolución a 3 K (instrumento D2B $\lambda = 1,5939(2)$) con el objetivo de ganar información de la interacción magnéticas de los iones Mn^{3+/4+}, Cr^{3+/4+} y R³⁺.

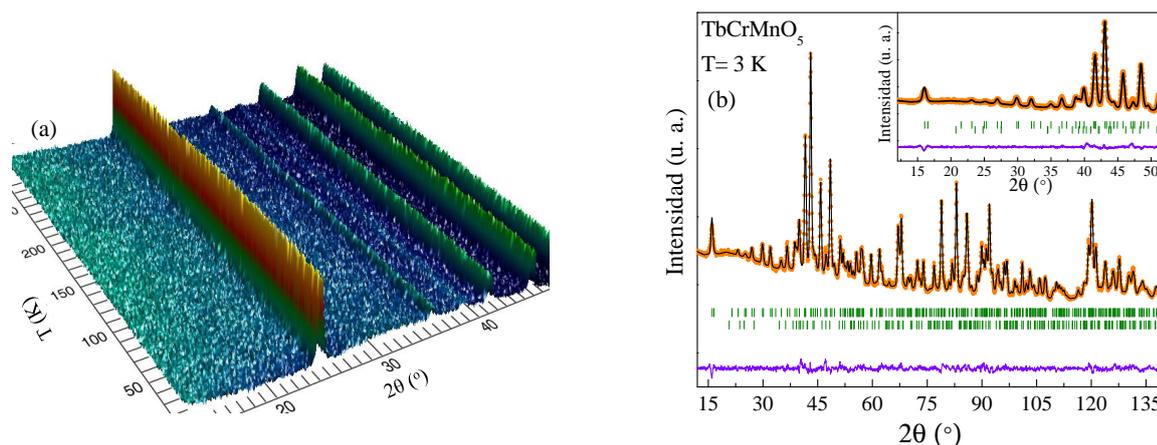


Figura 3.7: a) Porción a bajo ángulo del termodifractograma de neutrones para la muestra TbCrMnO₅. b) Refinamiento Rietveld para la muestras TbCrMnO₅ medida a 3 K. Recuadro: Detalle del refinamiento del patrón de DNP a 3K en la zona de bajos ángulos.

En la Figura 3.7 se muestra, a modo de ejemplo, el termodifractograma (Figura 3.7a) y el patrón de difracción a 3 K (Figura 3.7b) obtenidos para la muestra TbCrMnO₅. Como puede observarse en ambas figuras, los patrones de DNP medidos a baja temperatura no contienen picos extra o intensidades aumentadas de algunas reflexiones de Bragg a ángulos bajos que puedan ser atribuidos a un orden magnético de largo alcance. Lo mismo fue observado para las muestras donde R es Ho y Er. Los patrones de DNP colectados a 3 K de las tres muestras analizadas pudieron ser refinados perfectamente considerando sólo la estructura cristalográfica nuclear (esto se refleja claramente en el recuadro de la Figura 3.7b para la muestra de TbCrMnO₅). Esta observación es razonable si asumimos que hay frustración magnética principalmente debida al

desorden antisitio y a los estados de oxidación mixtos del Cr y el Mn en los sitios cristalográficos octaédricos y piramidales.

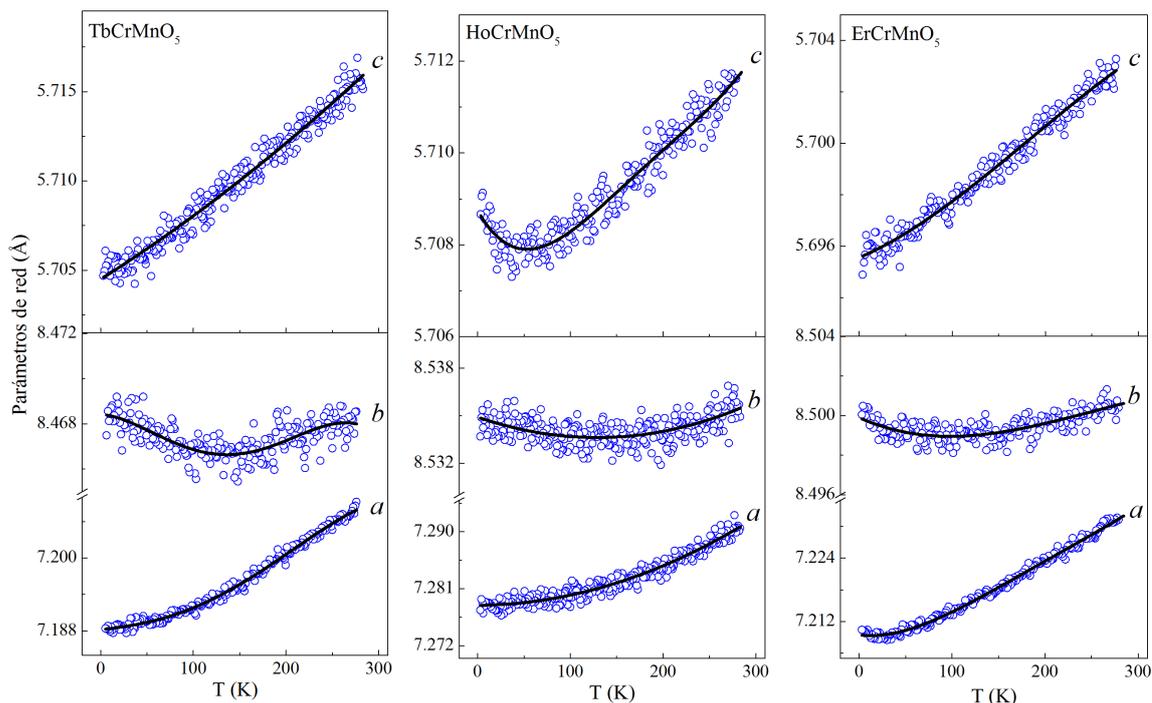


Figura 3.8: Evolución térmica de los parámetros de red a , b y c de los compuestos RCrMnO_5 ($\text{R} = \text{Tb}$, Ho y Er).

La evolución térmica de los parámetros de red a , b y c de los compuestos RCrMnO_5 con $\text{R} = \text{Tb}$, Ho y Er se muestra en la Figura 3.8. Como puede observarse, el parámetro de red a de las tres muestras aumenta con la temperatura, mientras que el parámetro de red b permanece relativamente constante con el incremento de la temperatura. Por otro lado, en el parámetro de red c de la muestra HoCrMnO_5 se observa un marcado incremento cuando la temperatura disminuye por debajo de los 50 K (esto no es observado en las muestras con $\text{R} = \text{Tb}$ y Er).

En la Figura 3.9 se muestra la evolución térmica de las distancias de enlace en los sitios piramidales para los tres compuestos analizados. Como puede verse, el incremento en el parámetro de red c por debajo de los 50 K en HoCrMnO_5 (ver Figura 3.8) está directamente relacionado con el incremento en la distancia $\text{M}'\text{-O}_3$ por debajo de esta misma temperatura.

3.5. Caracterización magnética

En la Figura 3.10a se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético para las muestras RCrMnO_5 . Las curvas fueron medidas en el intervalo de -10 a 10 kOe a diferentes temperaturas. En la Figura 3.10a sólo se muestran las curvas medidas a 5, 30 y 140 K para una mayor claridad. Algunas características del comportamiento magnético de estos

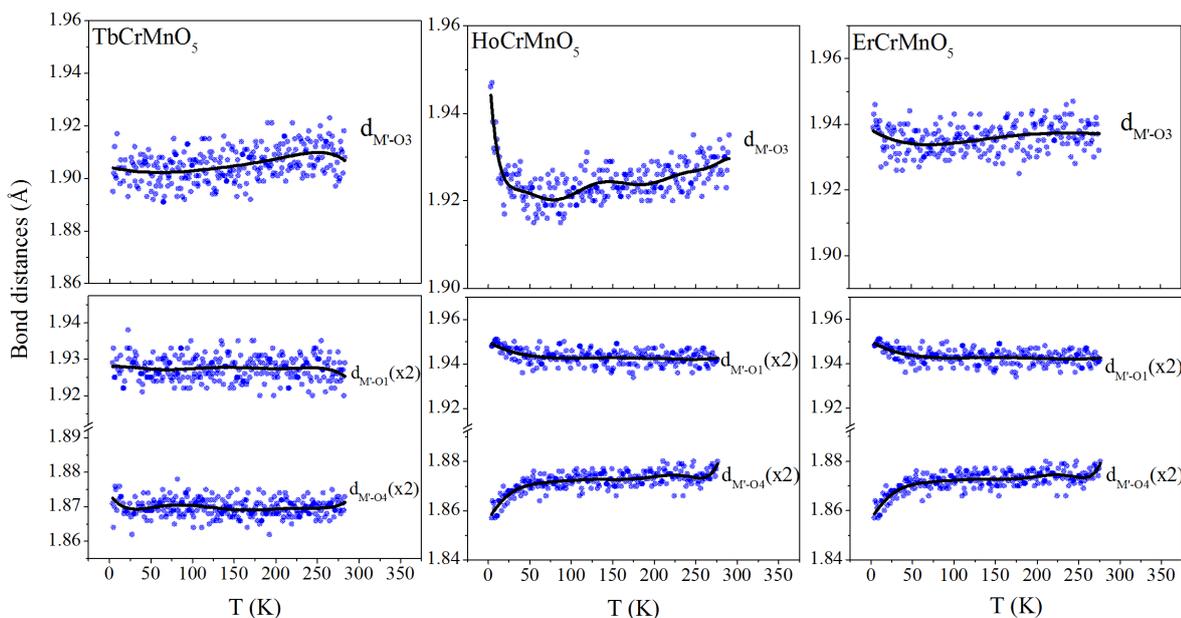
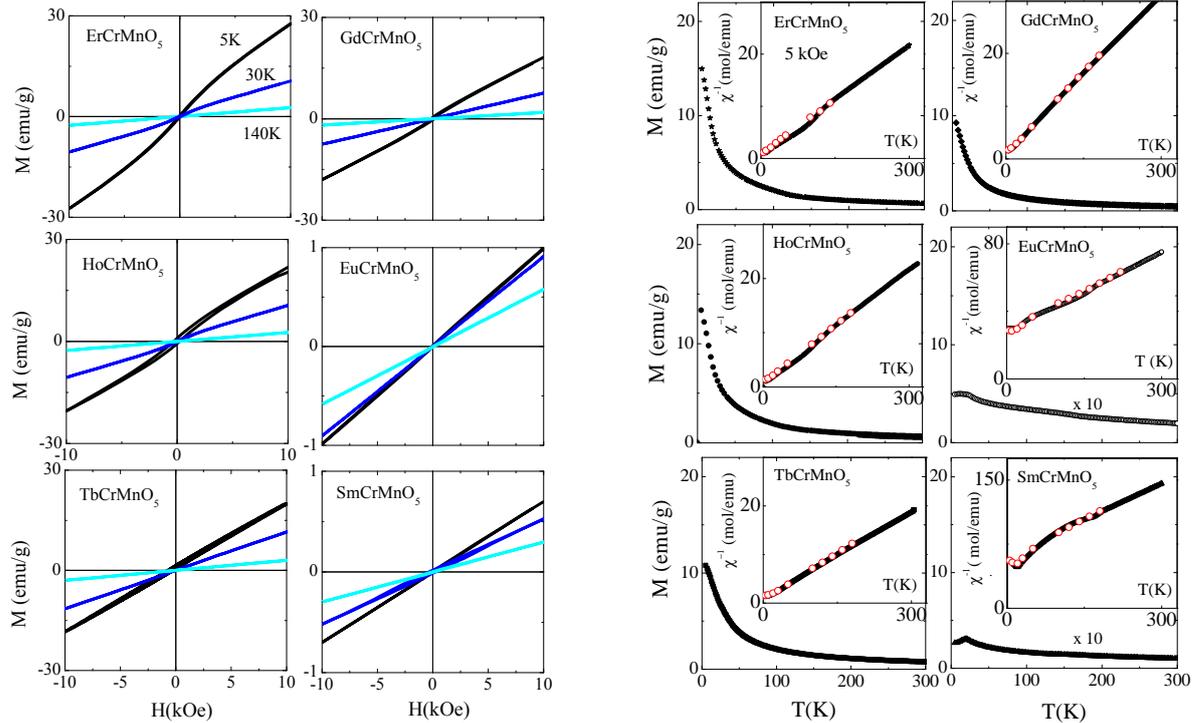


Figura 3.9: Evolución térmica de las distancias de enlace M'-O del sitio cristalográfico de simetría piramidal para las muestras RCrMnO₅ (R= Tb, Ho y Er).

compuestos pueden ser mencionadas:

- A altos campos magnéticos, todos los compuestos muestran una dependencia lineal de la magnetización con el campo magnético.
- En el caso de las muestras con R=Er, Ho, Tb y Gd los valores de la magnetización obtenidos a 10 kOe son mayores que los obtenidos para los compuestos con R= Eu y Sm. Esta diferenciación es debida al mayor momento magnético presentado por las tierras raras del primer grupo.
- En el primer grupo de compuestos (R=Er, Ho, Tb y Gd) un comportamiento no lineal es observado a bajos campos magnéticos y bajas temperaturas, lo que hace pensar en un comportamiento ferromagnético débil (WFM) para estas muestras. El origen de este comportamiento WFM puede ser debido a dos factores:
 - Dos redes antiferromagnéticas *cantedas* no compensadas debido a interacciones anti-simétricas de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) generando un pequeño momento magnético resultante. Este momento magnético resultante sería fácilmente saturable con campo magnético y por ende, el comportamiento lineal a baja temperatura y altos campos magnéticos puede ser debido a la respuesta de la red antiferromagnética.
 - El WF observado puede ser debido a una impureza ferromagnética o ferrimagnética.

La Figura 3.10b muestra las curvas de magnetización versus temperatura colectadas a 5 kOe para los compuestos RCrMnO₅. Como puede observarse, para los compuestos con R= Er, Ho,



(a) Curvas de magnetización versus campo magnético para la muestras $RCrMnO_5$.

(b) Curvas de magnetización versus temperatura para las muestras $RCrMnO_5$ medidas a 5 kOe.

Figura 3.10: a) Curvas de magnetización versus campo magnético para la muestras $RCrMnO_5$ medidas a 5, 30 y 140 K. b) Curvas de magnetización versus temperatura para las muestras $RCrMnO_5$ medidas a 5 kOe (símbolos negros). Los valores para las muestras $EuCrMnO_5$ y $SmCrMnO_5$ está multiplicado por 10. En los recuadro se muestra la inversa de la susceptibilidad magnética versus temperatura correspondiente a cada muestra (símbolos negros en los recuadros). Los círculos blancos en los recuadros corresponden a la χ_{HF}^{-1} .

Tb y Gd valores mayores de la magnetización son obtenidos comparándolos con las muestras con $R=Eu$ y Sm . Este comportamiento se debe al importante paramagnetismo presentado por los cationes Er^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} y Gd^{3+} (ver Tabla 1.1). Además, la pequeña contribución paramagnética de los cationes del segundo grupo (Eu^{3+} y Sm^{3+}) permite observar más fácilmente la respuesta magnética de la sub-red Cr/Mn. Sólo para el compuesto $SmCrMnO_5$ se detectó un máximo en la curva de susceptibilidad magnética a $T_N=20$ K que puede ser asociado con una transición antiferromagnética.

Con el objetivo de dilucidar el origen del WFM observado a bajos campos magnéticos y bajas temperaturas en la Figura 3.10a, las curvas de magnetización versus campo magnético fueron ajustadas considerando una dependencia lineal en la región de altos campos magnéticos. La pendiente obtenida del ajuste lineal fue llamada susceptibilidad magnética a altos campos (χ_{HF}).

En el recuadro de la Figura 3.10b se muestra la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura (símbolos negros) y se la compara con la dependencia de χ_{HF}^{-1} (círculos blancos) con la temperatura. En los recuadros de la Figura 3.10b puede observarse que para los compuestos con R=Er, Ho, Tb y Gd los círculos blancos continúan el comportamiento paramagnético observado a alta temperatura en el intervalo de baja temperatura de 4 a 200 K, pero para las muestras con R=Sm y Eu la curva χ_{HF} también describe los cambios observados a baja temperatura. En todos los compuestos, la dependencia lineal a alta temperatura es claramente observada y está de acuerdo con la ley de Curie-Weiss ($\chi = C/(T + \theta_W)$) esperada para todas las especies paramagnéticas en el sistema (ver recuadro Figura 3.10b). Del ajuste con la ley de Curie-Weiss se obtuvieron temperaturas de Weiss (θ_W) negativas, indicando que interacciones antiferromagnéticas están presentes entre los momentos magnéticos de los iones magnéticos del sistema. Para las muestras con R=Er, Ho, Tb y Gd los valores de θ_W fueron -18, -20, -31 y -18 K, mientras que para aquellas con R= Sm y Eu fueron -180 y -220 K, respectivamente. Se puede notar que dos diferentes conjuntos de valores de θ_W fueron obtenidos del ajuste lineal con la ley de Curie-Weiss. Esto es razonable, ya que como dijimos anteriormente, la contribución a la magnetización de las tierras raras Eu y Sm es débil y por consiguiente, las interacciones magnéticas de la sub-red Cr/Mn se hacen más evidentes en el sistema. En el caso de los compuestos con R=Er, Ho, Tb y Gd la importante contribución paramagnética del catión R^{3+} en la susceptibilidad magnética enmascara la respuesta de la sub-red Cr/Mn, obteniéndose valores de θ_W un orden de magnitud menor que principalmente describen las interacciones antiferromagnéticas de la sub-red de cationes R^{3+} . Resultados similares a estos últimos fueron reportados anteriormente en la familia RMn₂O₅ [24]. En la muestra SmCrMnO₅ la diferencia entre el valor numérico de θ_W y la temperatura de transición antiferromagnética ($T_N=20$ K, transición que también es observada en la χ_{HF}^{-1}) es aproximadamente $10T_N$, lo que puede indicar un grado de frustración magnética importante en el sistema.

A baja temperatura (entre los 100 y 200 K) una desviación del comportamiento de Curie-Weiss es observado en las curvas medidas a 5 kOe (esto es también observado en las muestras con R= Y [71] y Dy [72], pero los autores no dan una explicación clara del significado de esta desviación). Tal desviación puede ser claramente visualizada en los símbolos negros en los recuadros de la Figura 3.10b. Como ya se mencionó anteriormente en esta sección, esta desviación no es observada en la χ_{HF}^{-1} (círculos blancos en los recuadros de la Figura 3.10b). La temperatura a la que esta desviación ocurre (T^*) tienen un dependencia lineal con el tamaño del catión R^{3+} . Además, a las muestras RCrMnO₅ se les han realizado medidas ZFC-FC a 100 Oe (*Zero Field Cooling-Field Cooling*) y en éstas, se observó que la temperatura en la que comienzan a separarse ambas curvas (T_{ZFC-FC}) coincide con los valores de T^* . Estas temperaturas son 127 K, 136 K, 150 K, 166 K, 174 K y 183 K para Er, Ho, Tb, Gd, Eu y Sm, respectivamente (en al Figura 3.11a

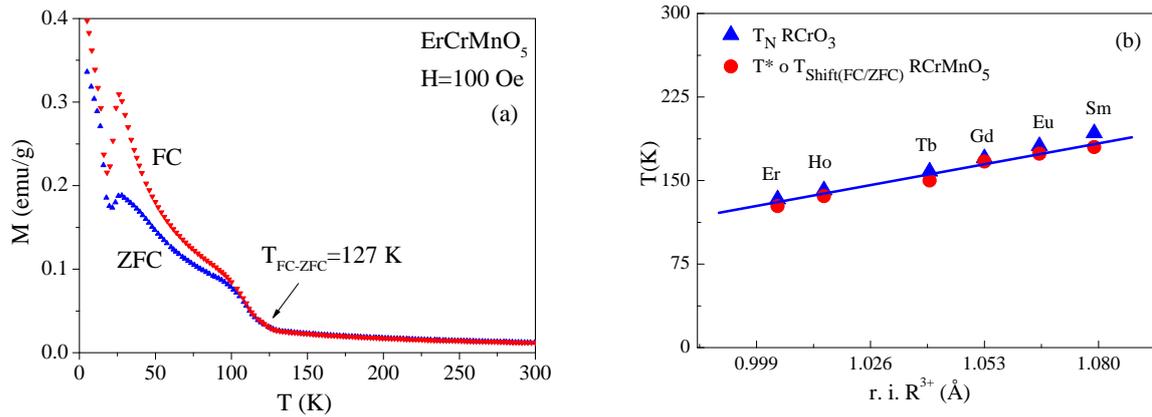


Figura 3.11: a) Curva ZFC-FC para la muestra ErCrMnO_5 medida a 100 Oe. b) Comparación entre la dependencia con el radio iónico de R^{3+} de T^* para RCrMnO_5 y la T_N para las perovskitas RCrO_3 . Los datos de T_N para las muestras RCrO_3 fueron extraídos de la referencia [78].

se muestra como ejemplo la curva ZFC-FC medida a 100 Oe para la muestra ErCrMnO_5). Por otro lado, se encontró que la dependencia lineal de T^* (o $T_{\text{ZFC-FC}}$) con el tamaño del catión R^{3+} estaba en un gran acuerdo con el comportamiento reportado para las temperaturas de orden antiferromagnético (T_N) de las perovskitas RCrO_3 , como se puede observar en la Figura 3.11b [78]. Como se muestra en la Tabla 3.1, una impureza con estructura de perovskita fue detectada luego del tratamiento térmico (entre el 1 y el 2% dependiendo del catión R^{3+}), por lo que, podemos decir que la impureza presente corresponde mayoritariamente a RCrO_3 y no a RMnO_3 . Vale aclarar que por DRXP fue imposible de diferenciar entre ambas perovskitas debido a que las amplitudes de *scattering* del Cr y el Mn son muy similares.

Ahora volviendo a la cuestión inicial que se quería responder, con todos estos indicios podemos concluir que la desviación de la ley de Curie-Weiss observada a T^* y las características WFM mostradas por los compuestos por debajo de esta temperatura provienen de la impureza magnética RCrO_3 . La contribución magnética de esta impureza RCrO_3 pudo ser minimizada ajustando las curvas de magnetización versus campo magnético a alto campo magnético (obteniendo χ_{HF}^{-1}) debido a que la dependencia lineal en esta región está principalmente dada por el comportamiento magnético de la fase mayoritaria RCrMnO_5 y la contribución de la fase minoritaria WFM es despreciable, ya que a altos campos magnéticos ya está saturada.

La Figura 3.12a muestra los valores experimentales del momento magnético efectivo $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ (obtenidos del ajuste de Curie-Weiss) en función del número de electrones f del catión R^{3+} . Estos valores (círculos azules) están acompañados por aquellos valores de momento magnético efectivo esperados $\mu_{\text{eff}}^{\text{esp}}$ (línea negra) para los modelos de distribución de iones propuesto anteriormente (ver Tabla 3.5). El $\mu_{\text{eff}}^{\text{esp}}$ fue estimado según:

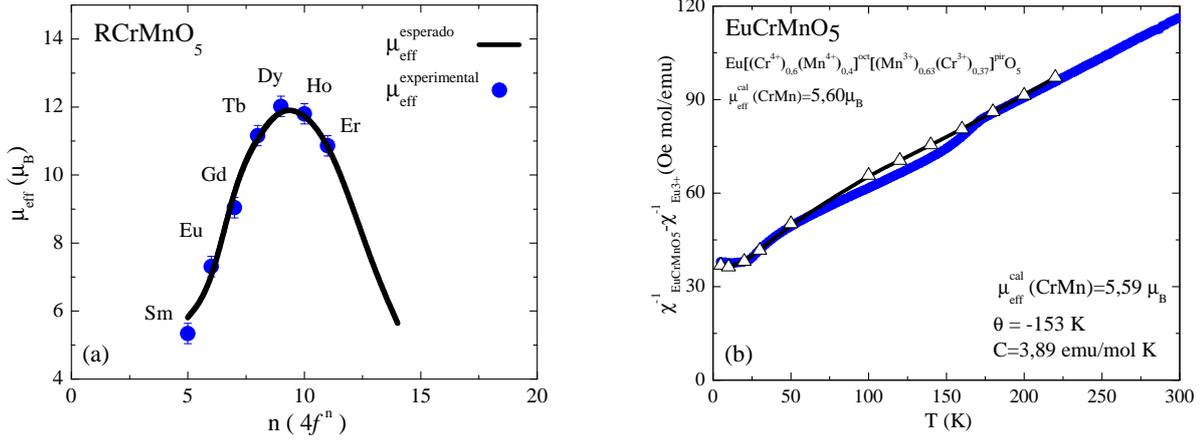


Figura 3.12: a) Momento magnético efectivo experimental y esperado en función del número de electrones f de R^{3+} para las muestras $RCrMnO_5$. b) Diferencia entre la inversa de la susceptibilidad magnética experimental del $EuCrMnO_5$ y la inversa de la susceptibilidad paramagnética de van Vleck del Eu^{3+} calculada mediante la Ecuación 3.2 en función de la temperatura.

$$\mu_{eff}^2 = \mu_{eff}^2(R^{3+}) + a\mu_{eff}^2(Cr^{4+}) + b\mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + c\mu_{eff}^2(Cr^{3+}) + d\mu_{eff}^2(Mn^{4+}) \quad (3.1)$$

donde a , b , c y d son las cantidades estequiométricas de cada catión por fórmula de compuesto. Como puede observarse en la Figura 3.12a el μ_{eff}^{exp} obtenido del ajuste de Curie-Weiss está en perfecto acuerdo con el μ_{eff}^{esp} calculado según la Ecuación 3.1.

En el caso del compuesto $EuCrMnO_5$, hay una contribución paramagnética de van Vleck del Eu^{3+} en la susceptibilidad magnética. La misma puede ser sustraída con el objetivo de obtener la contribución magnética de la sub-red Cr/Mn en el sistema. El estado fundamental 7F_0 del Eu^{3+} es no magnético (o diamagnético), pero el primer estado excitado 7F_1 es muy cercano en energía teniendo una diferencia de aproximadamente 300 cm^{-1} (430 K) y el segundo nivel excitado de energía 7F_2 tiene una diferencia de aproximadamente 900 cm^{-1} (1300 K)[79]. Por lo tanto, la susceptibilidad magnética es independiente de la temperatura sólo en un intervalo pequeño de la misma. La susceptibilidad molar de van Vleck del catión Eu^{3+} se expresa según la Ecuación 3.2 [80].

$$\chi_{Eu^{3+}} = \frac{0,1241}{yT} \left[\frac{24 + (13,5y - 1,5)e^{-y} + 24 + (67,5y - 2,5)e^{-3y} + 24 + (189y - 3,5)e^{-6y}}{1 + 3e^{-6y} + 5e^{-3y} + 7e^{-6y}} \right] \quad (3.2)$$

donde $y=418/T$. La Ecuación 3.2 fue utilizada previamente para sustraer la contribución paramagnética de van Vleck del Eu^{3+} en muchos otros compuestos [81].

En la Figura 3.12b se muestra el dato obtenido al hacer la diferencia entre la susceptibilidad magnética experimental del $EuCrMnO_5$ y la susceptibilidad paramagnética de van Vleck del Eu^{3+} calculada mediante la Ecuación 3.2. El correspondiente ajuste de Curie-Weiss de esta

curva diferencia (que correspondería a la contribución de la sub-red Cr/Mn) da un $\mu_{eff}^{exp}=5,59 \mu_B$ y un $\theta_W=-153$ K. El μ_{eff}^{esp} para la muestra EuCrMnO_5 teniendo en cuenta el modelo de distribución de iones planteado en la Tabla 3.5 es $5,60 \mu_B$, que está en perfecto acuerdo con el μ_{eff}^{exp} obtenido de $5,59 \mu_B$.

3.6. Caracterización eléctrica y dieléctrica

En la Figura 3.13 se muestra la dependencia de la resistividad eléctrica (ρ) con la temperatura para los compuestos RCrMnO_5 . En todas las muestras se observa un incremento de la resistividad cuando la temperatura disminuye, lo que se asocia con un comportamiento de tipo semiconductor. A pesar de esto, no se obtiene una dependencia lineal $\text{Ln}\rho$ con la recíproca de la temperatura ($1/T$), lo que es esperado para un semiconductor, donde los portadores de carga son promovidos de una banda de valencia a una banda de conducción mediante un mecanismo de activación térmica de tipo Arrhenius.

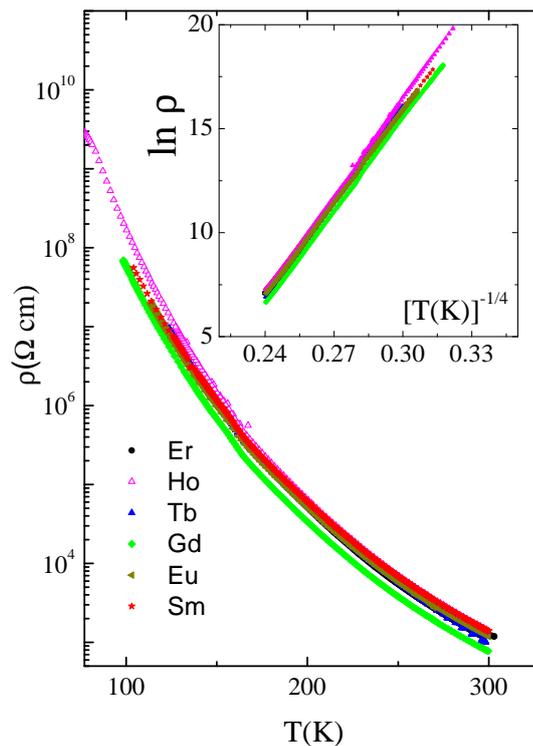


Figura 3.13: Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras RCrMnO_5 . En el recuadro se grafica el $\text{Ln}\rho$ versus $T^{-1/4}$ mostrando el comportamiento lineal obtenido.

Al probar otros modelos que expliquen el comportamiento conductivo de esta serie de compuestos se encontró una dependencia lineal de $\text{Ln}\rho$ con $T^{-1/4}$ (ver recuadro de la Figura 3.13). Esta dependencia con la temperatura corresponde a un mecanismo de conducción que puede asociarse al desorden estructural. Los portadores eléctricos se mueven sobre un potencial variable entre los sitios cationicos (*Variable Range Hopping- VRH*). La fuente de esta distorsión,

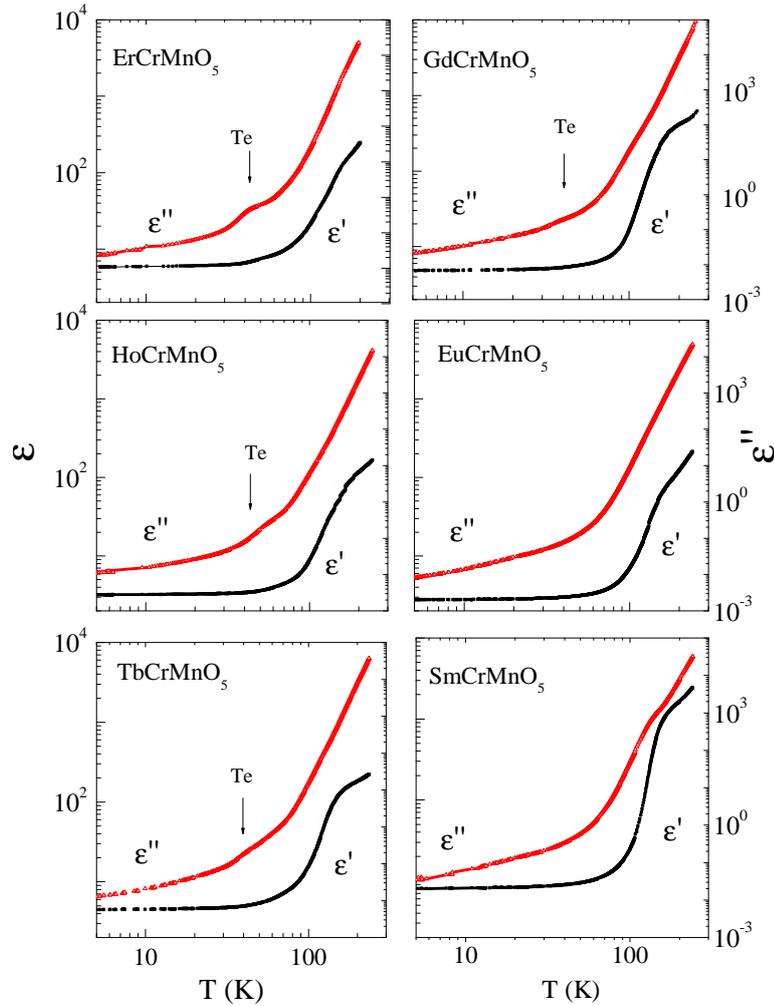


Figura 3.14: Componente real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad dieléctrica para las muestras RCrMnO_5 a 1kHz en función de la temperatura. Notar que la escala log-log.

y por consecuencia del potencial variable a lo largo de los sitios, puede ser debida al desorden antisitio mostrado por el Cr y el Mn en los diferentes sitios cristalográficos de la estructura (ver Sección 3.3).

La permitividad eléctrica (ϵ') y su componente imaginaria (ϵ'') en función de la temperatura medidas a 1 kHz se muestran en la Figura 3.14. En esta figura no se observan transiciones o anomalías en ϵ' , lo que indica la ausencia de transiciones dieléctricas en el intervalo de temperaturas analizado.

Estudios previos en el compuesto isoestructural $\text{YMn}^{4+}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x)^{3+}\text{O}_5$ muestran que una fase ferroeléctrica está asociada con una fase magnética conmensurada y ésta desaparece para $x=0,12$ (esto modifica la interacción de intercambio $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) [82]. Comparando esta familia de compuestos con las muestras RCrMnO_5 , donde el desorden antisitio postulado del análisis de los datos de DNP (Sección 3.3) y corroborado con el cálculo de los momentos magnéticos efectivos (Sección 3.5), muestran que un 40 % de Mn^{3+} es reemplazado por Cr^{3+} y un 40 % de Cr^{4+} es reemplazado por Mn^{4+} . Se propone que esta puede ser la causa por la cual la sustitución

cationica inhibe alguna transición dieléctrica. En el mismo sentido, las transiciones ferroeléctricas observadas en las muestras RMn_2O_5 están asociadas con transiciones magnéticas, por lo que la ausencia de reflexiones magnéticas en la región de bajo ángulo en los datos de DNP medidos a baja temperatura (Sección 3.4) es otra razón que puede explicar la ausencia de transiciones en ε' .

La componente imaginaria de la permitividad dieléctrica ε'' está asociada con la conductividad (o pérdida dieléctrica) de la muestra. Como se observa en la Figura 3.14, a temperaturas cercanas a los 40 K (T_e en Figura 3.14) un hombro es observado en ε'' para los compuestos con $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tb}$ y Gd , lo que puede indicar que a esta temperatura ocurre alguna clase de proceso relacionado con la conductividad de la muestra. Esta anomalía es clara para el compuesto ErCrMnO_5 .

3.7. Conclusiones

Los compuestos RCrMnO_5 ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er) fueron sintetizados a presiones de oxígeno moderadas y temperaturas de entre 900 y 950 °C. Las condiciones óptimas de síntesis (temperatura, presión de oxígeno y tiempo de tratamiento) fueron determinadas con el fin de obtener una pureza $\geq 97\%$. Aquellos compuestos con R^{3+} de radio iónico más pequeño que el del Er^{3+} no pudieron ser sintetizados con una pureza razonable.

La estructura cristalina fue refinada mediante el análisis Rietveld combinado de los datos de DRXP y DNP para las muestras con $R = \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er y para las muestras con $R = \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd (iones altamente absorbentes de neutrones) se refinó la estructura cristalina utilizando los datos de DRXP. Todos los compuestos son isoestructurales con sus análogos RMn_2O_5 y un grado importante de desorden antisitio fue encontrado en las tres muestras analizadas mediante los datos de DNP. Se encontró que el valor del radio iónico “ideal” para la obtención de la fase RCrMnO_5 en la composición nominal 1:1 de Cr/Mn es levemente mayor que el radio iónico del Tb^{3+} . Desafortunadamente, a las muestras con $R = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ y Sm^{3+} fue imposible realizarles experimentos de DNP para así, poder obtener la composición experimental y corroborar la composición nominal ($x/y=1$) esperada en estas muestras. Se llevó a cabo una comparación exhaustiva entre la estructura de las muestras RCrMnO_5 con los compuestos isoestructurales RMn_2O_5 y RFeMnO_5 .

Se propuso un modelo de distribución de iones para las muestras RCrMnO_5 utilizando las ocupaciones refinadas obtenidas de los datos de DNP y combinándolas con los resultados obtenidos mediante los cálculos con el modelo de valencia de enlace. El μ_{eff} para las muestras RCrMnO_5 fue muy bien descrito considerando estos modelos de distribución de iones. La temperaturas de Weiss para la sub-red Cr/Mn fueron estimadas en valores cercanos a los -200 K,

indicando interacciones predominantes antiferromagnéticas. Prácticamente para todas las muestras fue observado un comportamiento paramagnético en el intervalo de temperaturas analizado. Sólo en la muestra SmCrMnO_5 fue claramente detectada una transición antiferromagnética a $T_N=20$ K en las medidas de susceptibilidad magnética versus temperatura. No se observó orden magnético de largo alcance en los datos de DNP medidos a baja temperatura. Las isotermas de magnetización versus campo magnético muestran que los compuestos con $\text{R}=\text{Er}$, Ho , Tb y Gd presentan una componente ferromagnética débil a baja temperatura que fue asociada con la impureza RCrO_3 .

El desorden antisitio fue también expresado en las propiedades semiconductoras de los compuestos RCrMnO_5 , mostrando éstos una dependencia con la temperatura de tipo VRH. No se observaron transiciones dieléctricas en las medidas de permitividad dieléctrica.

Capítulo 4

Familia $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

RESUMEN: En este capítulo se presenta la síntesis de las soluciones sólidas con estructura de perovskita $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenidas mediante la descomposición térmica de los precursores complejos hexa-ciano metalatos de tipo $\text{Y}[\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se realizó un estudio detallado de la estructura cristalina y magnética a partir de los datos de difracción de neutrones de polvos, complementando este análisis con medidas de magnetización en función de la temperatura en el intervalo temperatura de 5 a 900 K, isotermas de magnetización medidas a 5 K y mediciones de espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Además, se realizó un estudio estructural a partir de los datos de difracción de neutrones de polvos, junto con una discusión de la evolución de los diferentes parámetros estructurales a lo largo de la serie.

4.1. Introducción

El interés en las perovskitas RCoO_3 , donde el catión R^{3+} es Y^{3+} o algún catión de los lantánidos, está asociado con las transiciones eléctricas y magnéticas que surgen de la habilidad del Co^{3+} de presentar varios estados de espín. El Co^{3+} posee seis electrones en los orbitales $3d$ y su estado fundamental en las perovskitas RCoO_3 , en donde está coordinado por seis oxígenos formando un octaedro, es diamagnético ($S=0$). Este estado corresponde a la configuración de bajo espín (LS), donde la configuración electrónica del catión Co^{3+} es $t_{2g}^6 e_g^0$. La transición a un estado paramagnético del catión Co^{3+} está asociada con una excitación térmica a un estado de espín intermedio (IS) con $S=1$, donde la configuración electrónica es $t_{2g}^5 e_g^1$ o a un estado de alto espín (HS) con $S=2$ ($t_{2g}^4 e_g^2$). De los cationes metálicos de la primera serie de transición, este fenómeno solamente es observado en el Co^{3+} , debido a que la separación alcanzada por efectos del campo cristalino entre los estados t_{2g} y e_g (Δ_o) es sólo un poco mayor que la energía de apareamiento electrónico de Hund y, por ende, el sistema puede ser excitado térmicamente de

una configuración de espín a otra [83].

El óxido $LaCoO_3$ es el primer, y más estudiado, miembro de la familia de perovskitas $RCoO_3$. $LaCoO_3$ presenta una estructura cristalográfica romboédrica y grupo espacial $R-3c$ [83]. La razón principal de que el compuesto $LaCoO_3$ sea el más estudiado de la familia radica principalmente en el diamagnetismo del catión La^{3+} , ya que las peculiares propiedades magnéticas y eléctricas presentadas por los iones Co^{3+} en esta clase de compuestos suelen ser enmascaradas por el magnetismo de los iones R^{3+} con momentos magnéticos grandes. A baja temperatura, $LaCoO_3$ es un aislante de Mott no magnético, debido a la configuración LS del estado fundamental del Co^{3+} . Sin embargo, también se ha observado que a baja temperatura se puede manifestar un ferromagnetismo débil en este compuesto si hay presentes espines localizados en la superficie del material [84]. Cuando se incrementa la temperatura, primero una transición a un estado paramagnético aparece alrededor de $T_1 \sim 100$ K y luego, un cambio en el estado de espín es evidenciado por una meseta en la susceptibilidad magnética alrededor de $T_2 \sim 500$ K donde tiene lugar una transición aislante-metal. El estado de espín del Co^{3+} por encima de los 500 K es postulado como HS con $S=2$. Y tal postulado se sostiene por varios estudios experimentales tales como resistividad eléctrica [85], fotoemisión [86], expansión térmica [87] y capacidad calorífica específica [88]. Sin embargo, el cambio de estado de espín observado a los 100 K aún está sujeto a debate.

La sustitución de La^{3+} en el sitio A de la perovskita por cationes con radio iónico más pequeño incrementa la rotación cooperativa de los octaedros CoO_6 , reduciendo el ángulo de enlace Co-O-Co y las interacciones $Co(3d)-O(2p)-Co(3d)$ (ver Figura 4.1). Esto provoca que los miembros de la familia con tierras raras con radios iónicos menores que el del La^{3+} (incluyendo al Y^{3+} en este grupo) presenten cambios tanto en la estructura cristalina como en sus propiedades físicas. En lo que respecta a su estructura cristalina, todos los compuestos $RCoO_3$ de lantánidos con radios más pequeños que el del La^{3+} pertenecen a un sistema cristalino ortorrómbico con un grupo espacial $Pnma$ (ver Figura 4.1) [89]. Con respecto a las propiedades físicas, estos compuestos también exhiben transiciones de espín similares a las de $LaCoO_3$, pero tanto estas como las transiciones aislante-metal se corren sistemáticamente a temperaturas mayores cuando disminuye el radio iónico de R^{3+} . Esto indica que el estado LS de los iones Co^{3+} en cobaltitas con tierras raras pequeñas se hace más estable comparado con $LaCoO_3$ [85, 89–93]. La razón física de que estas transiciones ocurran a temperaturas mayores está dada en la disminución de la longitud de enlace Co-O debida a la presión química que ocurre cuando se sustituyen los iones La^{3+} por un catión más pequeño y, por lo tanto, el incremento del valor de Δ_{CF} que hace que se establezca el estado LS [94]. En particular, los datos de susceptibilidad magnética y expansión de la celda unidad para $YCoO_3$ sugiere que la transición del estado diamagnético al paramagnético aparece a temperaturas entre los 450 y los 900 K. La transición aislante-metal en este compuesto

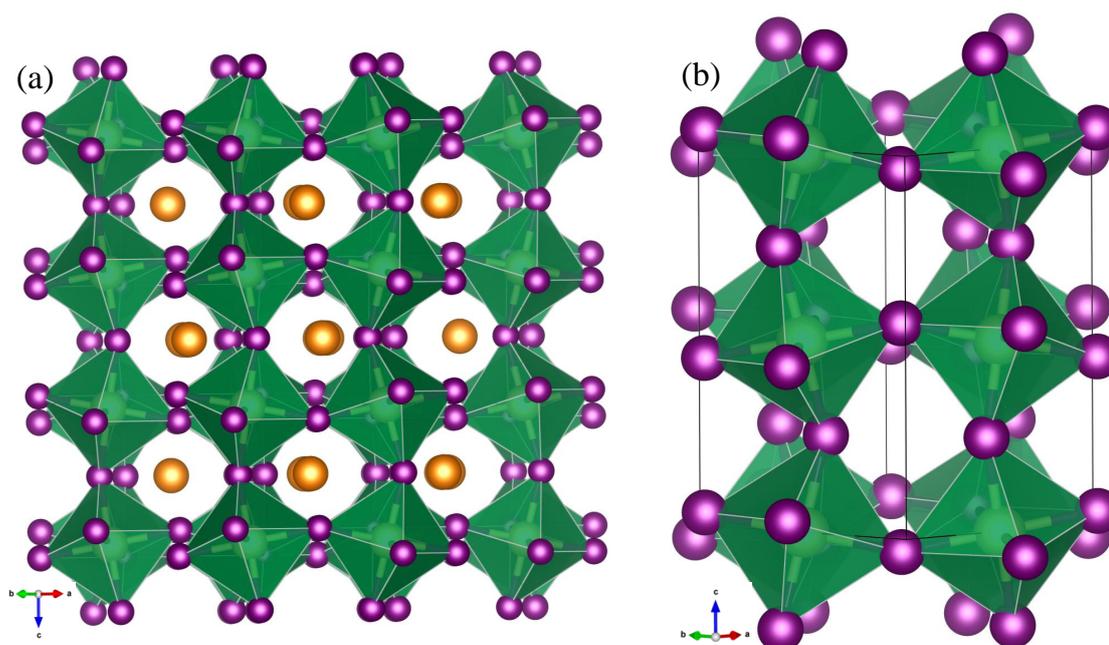


Figura 4.1: Diferentes vistas de la estructura cristalográfica de una perovskita ortorrómbica ABO_3 . a) Vista extendida de la estructura cristalográfica de la perovskita en donde se muestra la ubicación del catión A en la estructura (esferas rojas) y los octaedros formados por los cationes ubicados en el sitio B (azules). b) Dibujo de una celda unidad de la perovskita ABO_3 mostrando los dos oxígenos cristalográficamente diferentes. Figura realizada utilizando el programa VESTA 3 [60].

está centrada en los 750 K (punto de inflexión de la resistividad eléctrica) y se desarrolla casi simultáneamente con la transición magnética [95].

Cambios en las longitudes de los enlaces Co-O también pueden ser inducidas por sustituciones químicas de los cationes del sitio B de la perovskita $RCoO_3$. En particular, fue encontrado que para el compuesto $LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ la población de los orbitales e_g es mayor que para $LaCoO_3$. Esto último se evidenció del hecho de que los volúmenes de la celda unidad, tanto del $LaCoO_3$ como del $LaNiO_3$, son menores que el volumen de la celda unidad del $LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ [96].

Por otro lado, las perovskitas $RFeO_3$ (análogas a las $RCoO_3$ pero con Fe^{3+} en el sitio B de la perovskita) son bien conocidas desde hace mucho tiempo atrás, pero hasta hace unos pocos años no había reportes de ferroelectricidad en esta clase de perovskitas. Esto se debía a que, en teoría, la ferroelectricidad estaba prohibida para estructuras con grupos espaciales centrosimétricos (ver Sección 1.1). Sin embargo, en los últimos años se ha incrementado el interés en estos compuestos porque algunos miembros de la familia $RFeO_3$ (R =tierra rara o Y) exhiben simultáneamente comportamiento ferroeléctrico y ferromagnetismo débil (WFM) a temperatura ambiente (R =Sm

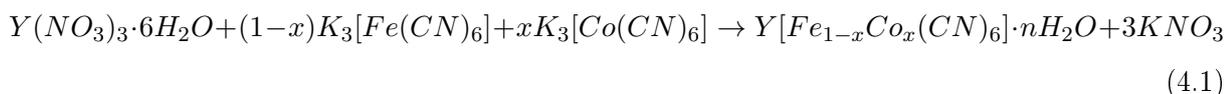
e Y) [97, 98]. Además, se descubrió la aparición de polarización ferroeléctrica a la temperatura de orden magnético de la sub-red de los metales de transición en los compuestos con estructura de perovskita $YCr_{1-x}M_xO_3$ ($M=Fe$ o Mn) que contienen un catión no magnético en el sitio A y dos cationes magnéticos distribuidos al azar en el sitio B (ver Sección 1.1) [26].

Hay muchos métodos informados en literatura para la síntesis de $YFeO_3$ e $YCoO_3$. La preparación de la fase pura $YFeO_3$ por el método de reacción del estado sólido convencional a partir de los óxidos simples es dificultosa, debido a la formación de fases secundarias tales como $Y_3Fe_5O_{12}$ y Fe_3O_4 [99–101]. Otras rutas de síntesis han sido propuestas tales como el método de precipitación [102], el método de sol-gel [101], síntesis por microondas [103] y el método de combustión [104].

Complejos heteronucleares del tipo $R[MM'(CN)_6] \cdot H_2O$ (donde R =tierra rara, Y, metal alcalino térreo, Pb o Bi; M, M' =metal de transición) han sido ampliamente utilizados como precursores de óxidos tipo perovskitas $AMM'O_{3-\delta}$. La descomposición térmica de hexaciano complejos heteronucleares es un método promisorio para la preparación de óxidos mixtos a temperaturas más bajas en comparación con los óxidos sintetizados mediante el método cerámico [29, 34–39]. Con el uso de un precursor que contenga la adecuada relación A/B se puede lograr la formación de perovskitas de fórmula ABO_3 con una estequiometría muy precisa y, por lo tanto, controlando y previniendo la segregación de elementos, generalmente observada en síntesis realizadas por otros métodos [35].

4.2. Síntesis e identificación de las fases

Los complejos $Y[Fe_{1-x}Co_x(CN)_6] \cdot 4H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$) utilizados como precursores para la obtención de los óxidos $YFe_{1-x}Co_xO_3$ fueron preparados a $60^\circ C$ mediante mezcla directa de soluciones acuosas de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$ y $K_3[Co(CN)_6]$ en cantidades estequiométricas y con agitación continua durante 2 horas. El precipitado amarillo obtenido se separó del sobrenadante por filtración, se lavó con agua milli-Q y alcohol etílico con el objetivo de eliminar el nitrato de potasio remanente y por último se almacenó en un desecador durante varios días en presencia de sílica gel. La reacción que ocurre se puede representar mediante la siguiente reacción química:



Se estudiaron térmicamente los complejos sintetizados utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 que realiza simultáneamente análisis termogravimétricos (TGA) y térmicos diferenciales (DTA). Tales mediciones se realizaron utilizando como gas reactivo aire a un flujo de 75 mL/min , empleando α -alúmina como material de referencia con un barrido de temperatura desde 25 a $800^\circ C$

con una velocidad de 5 °C/min. A todos los complejos sintetizados se les realizaron experimentos TGA-DTA.

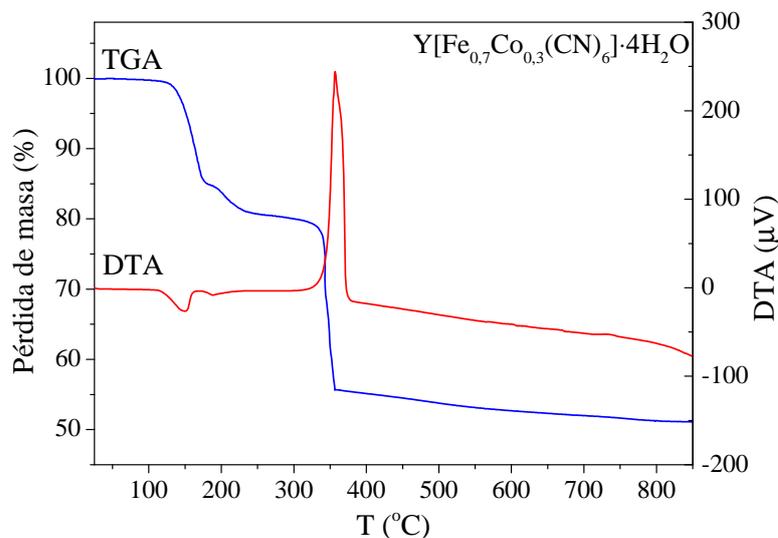


Figura 4.2: Curvas TGA y DTA para el compuesto $Y[Fe_{0,7}Co_{0,3}(CN)_6] \cdot 4H_2O$ medidas desde 25 a 800 °C con una velocidad de rampa de 5 °C/min y un flujo de aire de 75 mL/min.

En la Figura 4.2 se exhiben las curvas TGA-DTA para el complejo $Y[Fe_{0,7}Co_{0,3}(CN)_6] \cdot 4H_2O$, que se consideró representativo para toda la familia de compuestos, ya que se encontró una alta similitud en sus perfiles termogravimétricos. En el proceso de descomposición térmica se observan tres etapas de pérdida de masa. Las primeras dos etapas se atribuyen a procesos de deshidratación. La primera de estas culmina a 176 °C con una pérdida de masa de 14,66 % y se atribuye a la pérdida de tres moléculas de agua. La segunda etapa inicia a 180 °C y culmina a 265 °C con una pérdida de masa de 4,86 % y se atribuye a la pérdida de una molécula de agua. Estos procesos sugieren que existen 4 moléculas de agua por fórmula de complejo y que hay dos tipos de uniones diferentes para éstas en la estructura cristalina del complejo, como se ha informado anteriormente en el análisis realizado en el complejo $Y[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ [105, 106]. Estos procesos están acompañados por dos picos endotérmicos en la curva DTA a 142 y 138 °C. El tercer proceso ocurre entre los 265 y los 650 °C y es atribuido a la eliminación, junto con la oxidación, de los grupos ciano con la simultánea formación de una mezcla de óxidos simples o la formación del óxido mixto con estructura de perovskita $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$. Este proceso coincide con el pico exotérmico observado en la curva DTA a 360 °C. La pérdida de masa total fue del 48,78 %, en buen acuerdo con la pérdida de masa teórica (48,17 %) calculada para la formación del óxido $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$ a partir del complejo con cuatro moléculas de agua, pero la repuesta final de la fase formada la tendrán los patrones de DRXP.

Con el objetivo de conocer las temperaturas adecuadas para la obtención de las soluciones sólidas puras $YFe_{1-x}Co_xO_3$ inicialmente se realizaron tratamientos térmicos a los complejos

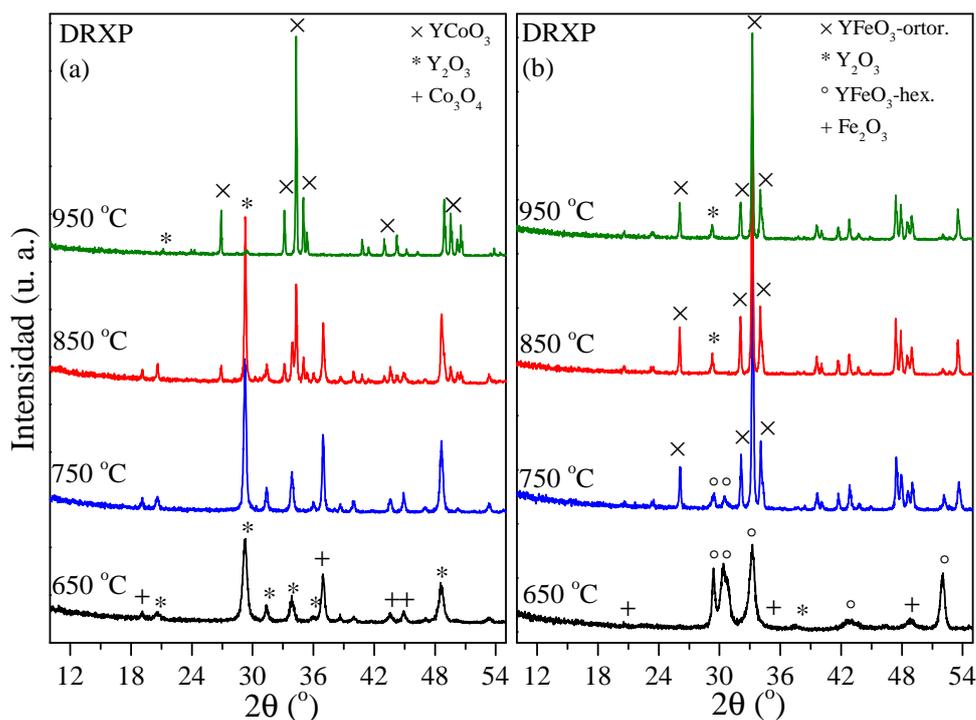


Figura 4.3: Patrones de DRXP obtenidos luego de la descomposición térmica de los complejos a) $Y[Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$ y b) $Y[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

$Y[Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$ y $Y[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

Los patrones de DRXP obtenidos luego de realizar los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (durante 6 h y en aire) al compuesto $Y[Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$ se muestran en la Figura 4.3a. Cuando el complejo fue calentado a 650 y 750 °C, se observó una mezcla de fases de Y_2O_3 y Co_3O_4 , con la ausencia de cualquier reflexión que pueda corresponder a algún compuesto con estructura de perovskita. Cuando se incrementó la temperatura de calcinación a 850 °C, se observaron algunas reflexiones correspondientes a la fase perovskita buscada, acompañadas con otras bastante intensas correspondientes a la fase Y_2O_3 . Cuando el complejo fue tratado a 950 °C, las reflexiones correspondientes a la fase Y_2O_3 disminuyeron drásticamente y la fase mayoritaria obtenida correspondió a $YCoO_3$ altamente cristalino.

En la Figura 4.3b se muestran los patrones de DRXP obtenidos luego de los tratamientos térmicos realizados al complejo $Y[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$. Cuando el complejo fue calcinado a 650 °C se observaron algunas reflexiones asignadas a la fase hexagonal $YFeO_3$, junto con otras correspondientes a las fases Y_2O_3 y Fe_2O_3 , denotando una reacción incompleta. Cuando el complejo fue tratado a 750 °C, se obtuvo una mezcla de las fases $YFeO_3$ en los sistemas cristalinos hexagonal y ortorrómbico. Cuando la temperatura se incrementó por encima de los 800 °C la fase ortorrómbica de $YFeO_3$ fue estabilizada junto con una pequeña cantidad de Y_2O_3 . Luego de haber realizado estos tratamientos térmicos, se decidió que las condiciones óptimas para obtener de la

forma más pura posible los óxidos con estructura de perovskita $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ sería a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en atmósfera de aire. Los patrones de DRXP obtenidos luego de estos tratamientos se muestran en la Figura 4.4a. Todos ellos muestran una alta cristalinidad y pureza de la fase $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ y son similares a los obtenidos previamente para los compuestos YFeO_3 e YCoO_3 asignados con una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pnma$ [101, 106, 107].

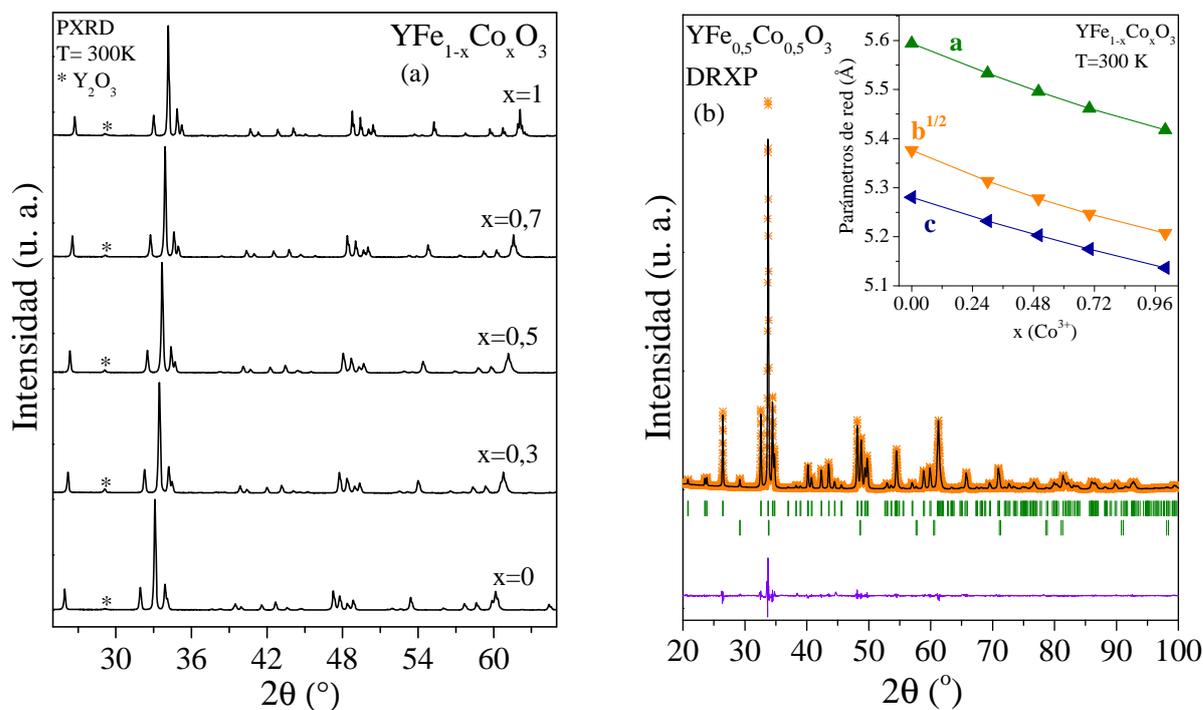


Figura 4.4: a) Patrones de DRXP de las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Las estrellas indican la reflexión más intensa de la fase minoritaria Y_2O_3 . b) Patrón de DRXP refinado para la muestra $\text{YFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Se muestra el patrón experimental (cruces anaranjadas), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DRXP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de las diferentes fases cristalográficas incluidas en el refinamiento. Recuadro: variación de los parámetros de red en función de x en $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

En todos los patrones fue detectado un pequeño pico correspondiente a la reflexión más intensa de la fase Y_2O_3 ($\sim 1\%$ en todos los casos). Este resultado demuestra que el método por descomposición de los hexaciano complejos es superior a otros métodos de preparación de óxidos con estructura de perovskitas, ya que las mismas se obtienen con una alta pureza y, por sobre todas las cosas, a temperaturas más bajas en comparación, por ejemplo, con el método cerámico [34–38]. Esto se debe a que la utilización de un precursor que contenga la relación apropiada de Y, Fe y Co con un mezclado a nivel atómico predispone la formación de las perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con una alta precisión estequiométrica, controlando y previniendo la segregación de algún elemento en cantidades apreciables.

4.3. Refinamiento de la estructura cristalina

El refinamiento de las estructuras cristalinas fue realizado mediante el método de Rietveld [45] utilizando el programa Fullprof [44], ajustando el perfil de los picos con una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.

En una primera instancia, la caracterización estructural fue llevada a cabo a partir de los datos de DRXP medidos a temperatura ambiente. Las estructuras fueron refinadas en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ (# 62) utilizando como modelo estructural de partida el del YFeO_3 [108]. Los cationes Fe^{3+} y Co^{3+} fueron colocados al azar en los sitios cristalográficos $4b$ ($0, 0, 1/2$), los cationes Y^{3+} y los aniones $\text{O}^{2-}(1)$ en el sitio $4c$ ($x, 1/4, z$) y los aniones $\text{O}^{2-}(2)$ en el sitio $8d$ (x, y, z). En la Figura 4.4b se muestra como un ejemplo el excelente acuerdo entre el patrón de DRXP experimental y el patrón teórico para la muestra $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (para las demás muestras se obtuvieron acuerdos similares). Además, en los refinamientos se incluyó la fase minoritaria Y_2O_3 (segundo conjunto de reflexiones de Bragg en la Figura 4.4b), y en todos los casos se obtuvo que la cantidad presente de la misma es de $\sim 1\%$.

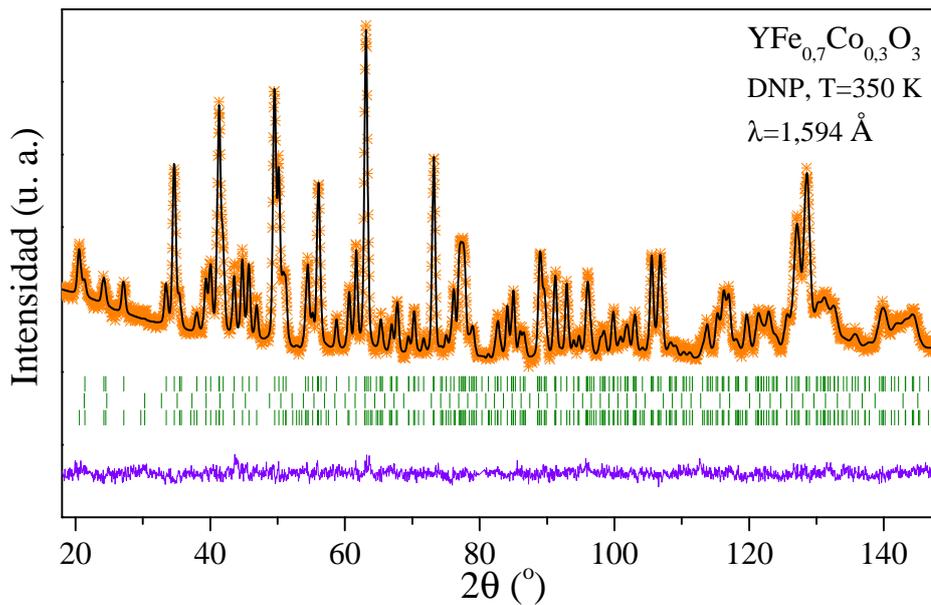


Figura 4.5: Patrón de DNP refinado para la muestra $\text{YFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$. Se muestra el patrón experimental (cruces anaranjadas), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DRXP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de las diferentes fases cristalográficas (los dos primeros conjuntos) y magnéticas (el tercer conjunto) incluidas en el refinamiento.

En el recuadro de la Figura 4.4b se muestra la variación de los parámetros de red en función de la composición de Co^{3+} en las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Es importante notar que la sustitución del catión Fe^{3+} ($\langle r_{HS}^{\text{Fe}^{3+}} \rangle = 0,645 \text{ \AA}$) [73] por el catión de radio iónico más pequeño Co^{3+} ($\langle r_{LS}^{\text{Co}^{3+}} \rangle = 0,545 \text{ \AA}$, $\langle r_{IS}^{\text{Co}^{3+}} \rangle = 0,560 \text{ \AA}$, $\langle r_{HS}^{\text{Co}^{3+}} \rangle = 0,610 \text{ \AA}$) [109] provoca la disminución de

los parámetros de la celda unidad siguiendo la ley de Vegard para soluciones sólidas ideales [110].

| x | 0,3 | | 0,5 | | 0,7 | |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T [K] | 350 | 2 | 350 | 2 | 350 | 2 |
| a[Å] | 5,5360(2) | 5,5343(2) | 5,4922(2) | 5,4909(3) | 5,4622(3) | 5,4548(2) |
| b[Å] | 7,5210(3) | 7,5055(3) | 7,4620(4) | 7,4467(4) | 7,4216(4) | 7,4001(4) |
| c[Å] | 5,2363(2) | 5,2249(2) | 5,2023(2) | 5,1893(2) | 5,1792(2) | 5,1621(2) |
| V[Å ³] | 218,02(4) | 217,03(2) | 213,21(2) | 212,19(2) | 209,96(2) | 208,37(2) |
| <i>Y³⁺ 4c (x, 1/4, z)</i> | | | | | | |
| x | 0,0679(3) | 0,0684(4) | 0,0669(3) | 0,0681(3) | 0,0666(4) | 0,0681(3) |
| z | 0,9839(6) | 0,9809(7) | 0,9831(5) | 0,9832(6) | 0,9818(6) | 0,9827(6) |
| B [Å ²] | 0,51(7) | 0,48(9) | 0,60(9) | 0,44(9) | 0,51(1) | 0,20(2) |
| <i>(Fe, Co) 4b (0, 0, 1/2)</i> | | | | | | |
| B [Å ²] | 0,67(6) | 0,75(7) | 0,90(8) | 0,80(9) | 0,90(1) | 0,70(1) |
| Ocup. [%] | 0,694(2)/0,306(2) | 0,694(2)/0,306(2) | 0,490(2)/0,510(2) | 0,490(2)/0,510(2) | 0,290(2)/0,710(2) | 0,290(2)/0,710(2) |
| <i>O1 4c (x, 1/4, z)</i> | | | | | | |
| x | 0,4643(5) | 0,4630(6) | 0,4675(5) | 0,4658(5) | 0,4689(6) | 0,4687(5) |
| z | 0,1007(5) | 0,1018(7) | 0,0974(5) | 0,0980(6) | 0,0939(7) | 0,0961(6) |
| B [Å ²] | 0,56(9) | 0,49(2) | 0,99(9) | 0,84(9) | 0,80(1) | 0,50(1) |
| <i>O2 8d (x, y, z)</i> | | | | | | |
| x | 0,6969(4) | 0,6981(4) | 0,6984(3) | 0,6974(4) | 0,6981(4) | 0,6979(4) |
| y | 0,9464(3) | 0,9456(3) | 0,9477(2) | 0,94766(3) | 0,9491(3) | 0,9490(3) |
| z | 0,3073(4) | 0,3075(4) | 0,3066(3) | 0,3072(4) | 0,3068(5) | 0,3075(4) |
| B [Å ²] | 0,41(9) | 0,10(2) | 0,49(9) | 0,36(1) | 0,91(1) | 0,51(2) |
| χ ² | 3,71 | 11,7 | 9,90 | 9,86 | 5,29 | 3,39 |
| R _p [%] | 6,97 | 6,24 | 6,17 | 5,90 | 9,00 | 8,59 |
| R _{wp} [%] | 7,77 | 8,55 | 7,75 | 8,20 | 10,6 | 7,67 |
| R _{esp} [%] | 4,03 | 2,50 | 2,46 | 2,16 | 4,62 | 4,16 |
| R _{Bragg} [%] | 2,10 | 2,71 | 2,71 | 2,31 | 2,10 | 2,92 |

Tabla 4.1: Parámetros estructurales obtenidos luego del refinamiento con el método de Rietveld de los patrones de DNP a 350 y 2 K para los compuestos YFe_{1-x}Co_xO₃.

A los compuestos YFe_{1-x}Co_xO₃ (x=0,3; 0,5 y 0,7) se les realizaron experimentos de difracción de neutrones de polvos a diferentes temperaturas entre 2 y 513 K. Tales patrones fueron colectados en los instrumentos D2B ($\lambda = 1,594 \text{ \AA}$) y D1B ($\lambda = 2,520 \text{ \AA}$) del Instituto Laue-Langevin ubicado en Grenoble, Francia. Con el objetivo de obtener un refinamiento completo de la estructura cristalina y la composición refinada de Fe³⁺ y Co³⁺ en las muestras intermedias se refinaron los patrones de DNP obtenidos en el instrumento D2B a 350 K. La Figura 4.5 muestra el patrón de DNP refinado para el compuesto YFe_{0,7}Co_{0,3}O₃ medido a 350 K. En esta figura se observan tres conjuntos de reflexiones de Bragg (líneas verdes verticales), el primer conjunto corresponde a las reflexiones de la estructura cristalina de la fase YFe_{0,7}Co_{0,3}O₃, el segundo a las reflexiones de la impureza minoritaria Y₂O₃ y el último conjunto corresponde a las reflexiones de la estructura magnética de la fase YFe_{0,7}Co_{0,3}O₃, ya que la temperatura de orden magnético de este material está por encima de 350 K. El magnetismo y la estructura magnética de la serie de compuestos analizados serán descritas en detalle en las secciones siguientes.

Es importante destacar que el refinamiento de las ocupaciones de Fe/Co en el mismo sitio

crystalográfico es imposible de realizar con los datos de DRXP debido a que la amplitud de *scattering* de rayos X para los iones Fe^{3+} y Co^{3+} es muy similar. Sin embargo, estas ocupaciones pueden ser determinadas de una manera muy precisa de los datos de DNP, debido a la gran diferencia en los valores de amplitud de *scattering* que presentan el Fe y el Co (0,945 fm y 0,249 fm, respectivamente). La fórmula química refinada obtenida para cada una de las muestras fue: $\text{YFe}_{0,69(2)}\text{Co}_{0,31(2)}\text{O}_3$ para $x=0,3$, $\text{YFe}_{0,49(2)}\text{Co}_{0,51(2)}\text{O}_3$ para $x=0,5$ y $\text{YFe}_{0,29(2)}\text{Co}_{0,71(2)}\text{O}_3$ para $x=0,7$, mostrando un excelente acuerdo con la composición nominal planteada inicialmente. En la Tabla 4.1 se resumen los valores de parámetros de red, posiciones atómicas, ocupaciones, parámetros de desplazamiento atómicos y los factores de discrepancia del ajuste obtenidos de los refinamientos con el método de Rietveld de los datos de DNP medidos a 2 y 350 K para las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $x=0,3$; $0,5$ y $0,7$.

4.4. Espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente

Los espectros Mössbauer de las soluciones sólidas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ medidos a temperatura ambiente se exhiben en la Figura 4.6. El espectro Mössbauer del compuesto YFeO_3 presenta un único sexteto magnético que corresponde a los cationes Fe^{3+} presentes en el óxido con estructura de perovskita, con parámetros hiperfinos consistentes con valores reportados previamente (ver Tabla 4.2) [101]. El pequeño valor del ancho de línea ($\Gamma=0,32$ mm/s) del espectro indica que el compuesto exhibe una excelente cristalinidad, en acuerdo con el análisis de los patrones de DRXP discutido en las Secciones 4.2 y 4.3. El valor del campo hiperfino obtenido es similar al reportado por Mathur et. al [101], que puede ser atribuido a un alto orden atómico local en la muestra que favorece las interacciones de super-intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. Por otro lado, el sexteto observado indica que el compuesto YFeO_3 es magnético a temperatura ambiente, lo que es consistente con estudios previos [101].

El espectro del compuesto $\text{YFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ mostrado en la Figura 4.6 presenta una estructura magnética hiperfina con líneas ensanchadas y levemente asimétricas debido a la existencia de diferentes entornos magnéticos en las posiciones del Fe^{3+} . Este espectro muestra la existencia de un orden magnético bien desarrollado a temperatura ambiente.

| Compuesto | Sitio Fe | IS [mm/s] | QS [mm/s] | Γ [mm/s] | Área [%] |
|---|----------|-----------|-----------|-----------------|----------|
| YFeO_3 | Fe(1) | 0,35 | 0 | 0,32 | 100 |
| $\text{YFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ | Fe(1) | 0,34 | 0,05 | 0,28 | 100 |
| $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | Fe(1) | 0,34 | 0,45 | 0,41 | 100 |
| $\text{YFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ | Fe(1) | 0,34 | -0,43 | 0,38 | 100 |

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos de los ajustes de los espectros Mössbauer de $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

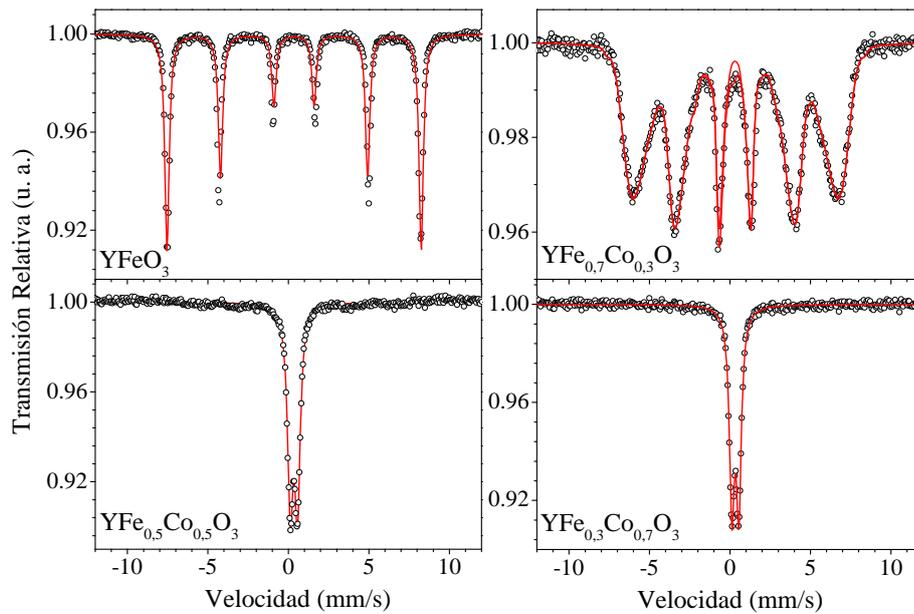


Figura 4.6: Espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente de las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

En los espectros de los compuestos $\text{YFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{YFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ se observa la contribución de una componente cuadrupolar paramagnética en forma de doblete, característico de Fe^{3+} en estado HS. Para la muestra $\text{YFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, una muy débil componente magnética es visualizada (no lo suficientemente intensa como para obtener parámetros refinados). Esta muy débil componente magnética desaparece en el espectro del compuesto $\text{YFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$, indicando que los cationes Fe^{3+} están principalmente en estado PM. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que en el compuesto $\text{YFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ los cationes Fe^{3+} están principalmente rodeados por cationes Co^{3+} , que según estas observaciones, a temperatura ambiente estarían en el estado no magnético de LS.

4.5. Caracterización magnética

Las curvas ZFC-FC para todos los miembros de la serie $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ fueron medidas en el intervalo de temperaturas de 4 a 300 K con un campo magnético aplicado de 50 kOe y de 500 Oe y en el intervalo de 300 a 930 K con un campo aplicado de 5 kOe. Las curvas medidas a temperaturas superiores a temperatura ambiente se muestran en la Figura 4.7. En la curva del compuesto YFeO_3 se observa un abrupto incremento de la magnetización a $T_N \sim 670$ K, sugiriendo el comienzo del ordenamiento magnético. En esta muestra, las curvas ZFC-FC se superponen a temperaturas superiores a 670 K y ambas curvas se separan cuando disminuye la temperatura por debajo de este valor. Cuando los cationes Fe^{3+} son sistemáticamente reemplazados por Co^{3+} , el comienzo del orden magnético (T_N) se corre hacia temperaturas menores y disminuye el incremento de la magnetización por debajo de tal temperatura, sugiriendo que un orden AFM

puede prevalecer en las muestras.

En el caso del compuesto $\text{YFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ (ver Figura 4.7) las curvas ZFC-FC se separan a temperaturas inferiores a $T_N \sim 480$ K, y claramente se observa un aumento en la magnetización por debajo de esta temperatura (menos brusco que para el caso del YFeO_3).

En ambas muestras el aumento de la magnetización por debajo de T_N denota la aparición de una componente FM, que proviene del “canting” que presentan los momentos magnéticos de los metales de transición ordenados de forma AFM (WFM) debido a la interacción de intercambio anti-simétrica de Dzialoshinsky-Moriya [111]. Por otro lado, la importante diferencia observada entre las curvas ZFC-FC evidencia que hay algún tipo de frustración magnética en esta componente FM.

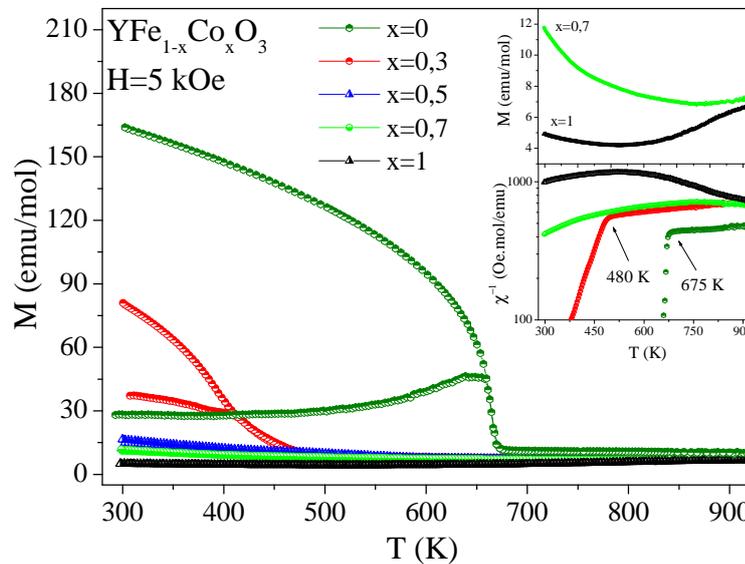


Figura 4.7: Curvas ZFC-FC medidas de 300 a 930 K bajo un campo magnético aplicado de 5 kOe. Recuadro superior: detalle de las curvas FC de las muestras con $x=0,7$ y 1 (ricas en Co^{3+}). Recuadro inferior: inversa de la susceptibilidad magnética *vs* temperatura.

Para los compuestos con valores de x mayores, se presume que las temperaturas de orden magnético caen por debajo de temperatura ambiente.

Las curvas ZFC-FC colectadas a temperaturas menores que temperatura ambiente con un campo magnético aplicado de 500 Oe para el compuesto $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ se muestran en la Figura 4.8, junto con la del compuesto YCoO_3 . Como puede observarse en esta figura, las curvas ZFC-FC exhiben un incremento de la magnetización a $T_N \sim 240$ K. Por otro lado, las curvas ZFC-FC se separan a temperaturas algo superiores a T_N . Se postula que el motivo de esta separación a $T > T_N$ se debe a la presencia de una muy pequeña cantidad de una impureza magnética con estructura de granate $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, no detectada en los análisis de los patrones de DRXP y en los de DNP. La evidencia más certera de la presencia de esta impureza magnética radica en la observación de una pequeña transición magnética a ~ 500 K, la cual es cercana a la temperatura

de orden magnético del $Y_3Fe_5O_{12}$ [112]. En la Figura 4.8 se intentó restar la contribución de la impureza magnética de la curva FC con el objetivo de poder observar más claramente la T_N en este compuesto (la curva FC corregida se muestra en la línea discontinua azul).

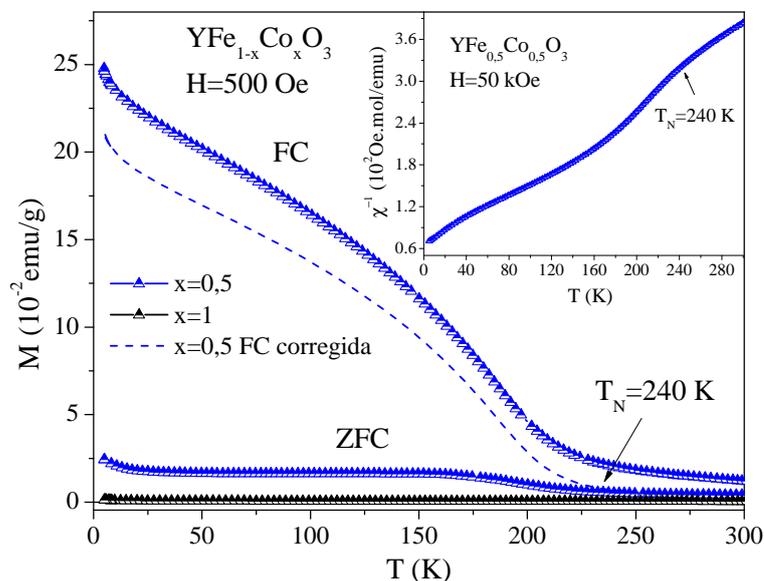


Figura 4.8: Curvas ZFC-FC medidas de 5 a 300 K bajo un campo magnético aplicado de 500 Oe para las muestras $YFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ e $YCoO_3$. Recuadro: inversa de la susceptibilidad magnética *vs* temperatura para la muestra $YFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$.

En el recuadro de la Figura 4.8 se exhibe la inversa de la susceptibilidad magnética ZFC y FC en función de la temperatura para la muestra $YFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ obtenidas de la medida realizada bajo un campo magnético de 50 kOe. Claramente se observa un cambio en la pendiente de la curva a $T_N \sim 240$ K, en coincidencia con las medidas realizadas bajo un campo de 500 Oe. Recientemente se publicó un artículo en el que se sintetiza este compuesto mediante el método de sol-gel y en la caracterización magnética del mismo los autores proponen una $T_N \sim 250$ K [113], en perfecto acuerdo con nuestros resultados.

Por otro lado, en la Figura 4.8 se puede notar que en aquellas medidas realizadas con un campo aplicado de 500 Oe la separación entre las curvas ZFC-FC es muy evidente por debajo de los ~ 240 K pero en las curvas colectadas con un campo aplicado de 50 kOe esta separación no es observada (ver recuadro de la Figura 4.8). La razón de esta diferencia radica en el hecho que, como se dijo anteriormente, a $T < T_N$ los momentos magnéticos de los metales de transición se ordenan en una estructura AFM “canteda” con una pequeña componente FM (WFM) algo frustrada. Por ende, un campo magnético aplicado de 50 kOe es suficientemente grande como para alinear esta pequeña componente FM y romper la frustración y, por lo tanto, que no se observen diferencias entre las curvas ZFC-FC a $T < T_N$.

Las curvas ZFC-FC medidas a temperaturas menores que temperatura ambiente bajo un

campo magnético aplicado de 500 Oe para los compuestos $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ e $YCoO_3$ (ver detalle en el recuadro superior de la figura) se muestran en la Figura 4.9. Para el compuesto $YCoO_3$ se observan valores de magnetización muy pequeños, sugiriendo la posibilidad de que el Co^{3+} se encuentre en el estado diamagnético LS ($S=0$). En el caso del compuesto $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ se observa un claro comportamiento paramagnético. Sin embargo, una clara separación entre las curvas ZFC-FC es detectada en ambos compuestos. Tal separación entre estas curvas se informó previamente para el compuesto $YCoO_3$ [107] y los autores sugieren que el origen de tal separación radica en el ferromagnetismo débil manifestado en la superficie del material, como se informó para $LaCoO_3$ [84], debido a la presencia de iones Co^{3+} superficiales coordinados de forma diferentes a aquellos del *bulk* y que pueden estabilizarse en el estado HS [84]. La causa de la separación de las curvas ZFC-FC en la muestra $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ puede tener su origen en los cationes Co^{3+} superficiales, aunque no se descarta la presencia de una pequeña cantidad de la impureza magnética $Y_3Fe_5O_{12}$ [112], como ocurre en la muestra $YFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$. Al igual que para el caso de la muestra $YFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (y de las muestra $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$ e $YFeO_3$) esta separación entre las curvas se suprime en las mediciones realizadas bajo un campo magnético aplicado de 50 kOe.

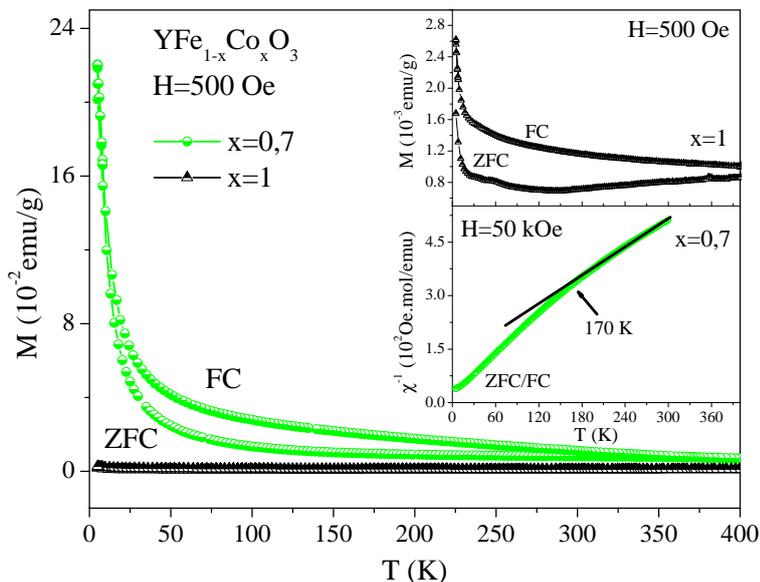


Figura 4.9: Curvas ZFC-FC medidas de 5 a 400 K bajo un campo magnético aplicado de 500 Oe para las muestras $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ e $YCoO_3$. Recuadro superior: detalle de las curvas ZFC-FC de la muestra $YCoO_3$. Recuadro inferior: inversa de la susceptibilidad magnética *vs* temperatura para la muestra $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$.

El paramagnetismo exhibido por la muestra $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ es un indicio claro que a temperaturas por debajo de ambiente, los iones Co^{3+} están presentes en el estado no magnético LS y además que la concentración de Fe^{3+} ($1-x=0,3$) es muy cercana a los límites de percolación magnético informados para un compuesto tridimensional con estructura de perovskita, que algunos

autores informan como $(1-x) \geq 0,3$ [114, 115] y otros como $(1-x) \geq 0,25$ [116]. Esto significa que por debajo de una concentración del 30-25 % de Fe^{3+} , no existe un camino continuo de orden magnético entre iones a través del cristal. En el recuadro inferior de la Figura 4.9 puede observarse que la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $YFe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ sigue el típico comportamiento lineal de un paramagneto a altas temperaturas ($T > 170$ K), pero por debajo de esta temperatura, se observa un pequeño cambio en la pendiente lo que puede indicar que un porcentaje de los iones magnéticos pasan a ordenarse.

Como se dijo anteriormente, para el compuesto $YCoO_3$ se observan valores de magnetización muy pequeños a bajas temperaturas, sugiriendo la posibilidad de que el Co^{3+} se encuentre en el estado diamagnético LS ($S=0$). Pero a temperaturas mayores que ~ 600 K se observa un incremento en la magnetización (ver el recuadro superior de la Figura 4.7). Tal aumento de la magnetización puede estar relacionado con la excitación térmica del Co^{3+} en estado LS a los estados paramagnéticos IS o HS. El mismo comportamiento fue informado en bibliografía para este compuesto [107]. Tanto para esta muestra, como para aquella con $x=0,7$ (muestras ricas en Co^{3+}), no se observa un comportamiento lineal cuando se grafica la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y por ende el conjunto no sigue la ley de Curie-Weiss (ver recuadro inferior en Figura 4.7). Esto sugiere que en la muestra con $x=0,7$, al igual que para $YCoO_3$, también ocurre la transición del estado LS del Co^{3+} al estado IS o HS. Incluso para esta muestra también se observa un incremento en la magnetización a muy altas temperaturas, cercanas a ~ 850 K (ver recuadro superior de la Figura 4.7).

Por otro lado, para los compuestos con $x=0,3$ y $x=0$ (compuestos ricos en Fe^{3+}) se observa un comportamiento lineal en la inversa de la susceptibilidad, siguiendo la ley de Curie-Weiss (ver recuadro inferior de la Figura 4.7). Los momentos paramagnéticos efectivos obtenidos del ajuste con la ley de Curie-Weiss fueron $6,05 \mu_B$ para $YFeO_3$ y $5,52 \mu_B$ para $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$. La respuesta magnética en estos compuestos puede provenir solo del momento paramagnético del Fe^{3+} (en configuración HS) si los iones Co^{3+} exhiben el estado LS. O bien, los iones Co^{3+} pueden contribuir a la respuesta magnética si exhiben el estado IS ($S=1$) o HS ($S=2$). El momento paramagnético efectivo esperado para el compuesto $YFeO_3$ es $5,92 \mu_B$ y está en muy buen acuerdo con el valor experimental obtenido del ajuste con la ley de Curie-Weiss, que fue $6,05 \mu_B$. Para la muestra $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$, el momento paramagnético efectivo esperado puede ser estimado como $\mu_{eff}^{esp} = [0,7\mu_{eff}^2(Fe^{3+}) + 0,3\mu_{eff}^2(Co^{3+})]^{1/2}$. El μ_{eff} para el Co^{3+} en estado IS es $2,83 \mu_B$ y en estado HS es $4,89 \mu_B$. El mejor acuerdo entre el momento efectivo paramagnético experimental ($5,52 \mu_B$) y esperado para el compuesto $YFe_{0,7}Co_{0,3}O_3$ se obtuvo considerando el catión Co^{3+} en estado HS, y el valor fue $5,63 \mu_B$ (el valor obtenido considerando el catión Co^{3+} en el estado IS fue $5,19 \mu_B$). Este resultado no es sorprendente, dado que el ajuste con la ley de Curie-Weiss fue realizado a altas temperaturas (entre 800 y 900 K) donde el estado HS del Co^{3+} está altamente

poblado.

En la Figura 4.10 se exhiben las curvas de magnetización en función del campo magnético para los compuestos $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,3; 0,5$ y $0,7$). Las curvas fueron medidas a 5 K en el intervalo de -50 a 50 kOe. En todos los compuestos se observa un comportamiento típico de un antiferromagneto “cantedo” (o WFM). El ferromagnetismo débil observado en estos óxidos es similar al propuesto en ortoferritas debido a la interacción de intercambio anti-simétrica de DM [111]. En las muestras con $x=0; 0,3$ y $0,5$ las curvas de magnetización exhiben un claro comportamiento histérico (ver Figura 4.10a), a diferencia de la curva de la muestra con $x=0,7$ donde no se observa histéresis (ver Figura 4.10b).

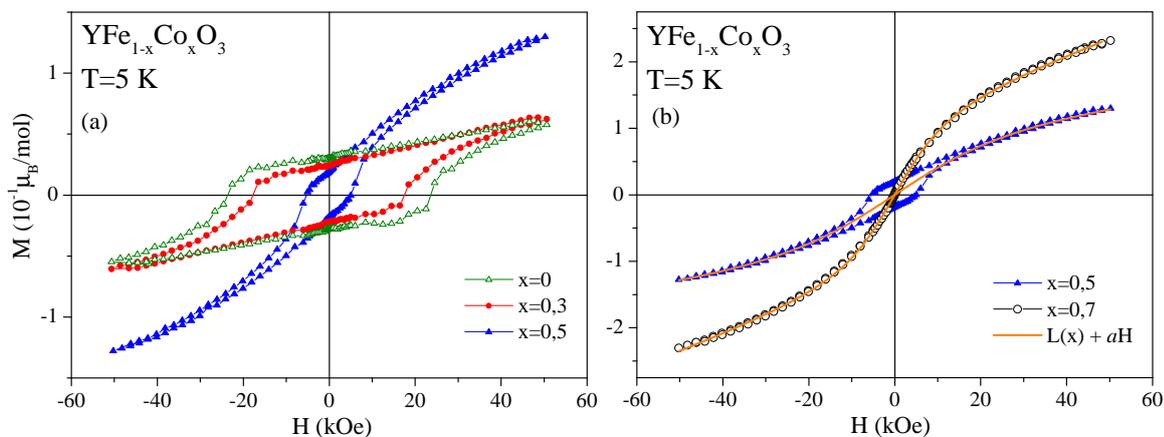


Figura 4.10: a) Isothermas de magnetización medidas a 5 K para las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $x=0; 0,3$ y $0,5$. b) Isothermas de magnetización medidas a 5 K para las muestras con $x=0,5$ y $0,7$, junto con el ajuste con la ecuación de Langevin con una componente lineal extra (línea anaranjada).

La saturación no es alcanzada en ninguna de las muestras analizadas, al menos hasta los 50 kOe, y la magnetización aumenta linealmente en la región de altos campos magnéticos. Como se mencionó anteriormente, esta clase de ciclos de histéresis y la dependencia lineal a altos campos magnéticos son usualmente atribuidos al ferromagnetismo débil causado por la pérdida de la colinealidad de los momentos en un antiferromagneto [117]. Por lo tanto, la región lineal de la curva M vs H a altos campos magnéticos puede ser representada como $M = \chi_{AFM}H + \sigma_s$, donde $\chi_{AFM}H$ es la contribución antiferromagnética y σ_s es la magnetización de saturación del ferromagneto débil [118]. De aquí que la componente ferromagnética de la curva puede ser obtenida restando la contribución AFM de la magnetización total.

En la Figura 4.11a y b se muestra la dependencia de σ_s y del campo coercitivo (H_c) con el contenido de Co^{3+} en los compuestos $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Una cuestión a tener en cuenta para poder entender el comportamiento de este conjunto de muestras es que a 5 K los cationes Co^{3+} están presentes en el estado no magnético de LS y por ende, las interacciones de super-intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ son las responsables del magnetismo

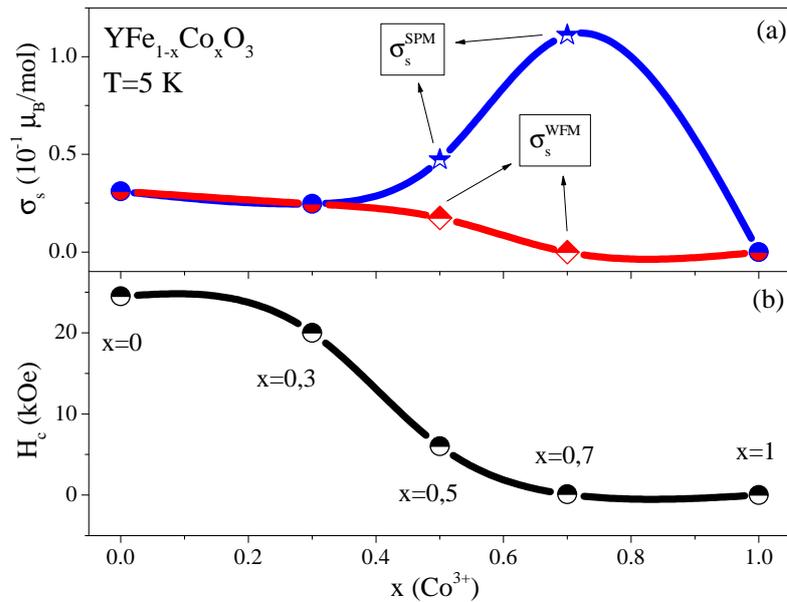


Figura 4.11: a) Dependencia de la magnetización de saturación (σ_S) con el contenido de Co^{3+} . SPM: superparamagnético y WFM: ferromagnético débil. b) Dependencia del campo coercitivo (H_C) con el contenido de Co^{3+} .

en las muestras. En la estructura AFM “*cantada*” tipo G (ver Apéndice A) del YFeO_3 , cada catión Fe^{3+} está rodeado por seis aniones O^{2-} formando un arreglo octaédrico, en los cuales cada octaedro comparte vértices con su vecino (ver Figura 4.1). Debido a los mecanismos de interacción anti-simétrica de DM, los momentos magnéticos de cada catión Fe^{3+} no se encuentran totalmente antiparalelos, sino que normalmente presentan un pequeño “*canting*” y ésta es la razón del pequeño FM observado en este compuesto. Cuando los cationes Fe^{3+} son continuamente y azarosamente reemplazados por cationes Co^{3+} (en estado LS a 5 K), se forma una distribución de cationes Fe^{3+} y Co^{3+} en las que va a haber regiones ricas en Fe (interacción $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$), otras regiones de interacción $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ y otras ricas en Co (LS).

En la Figura 4.11b se observa que H_c disminuye cuando aumenta el contenido de Co en las muestras. Es claro que en los compuestos ricos en Fe^{3+} están en su totalidad ($x=0$) o casi en su totalidad ($x=0,3$) rodeados por cationes de la misma especie por lo que se ordenan antiferromagnéticamente con una pequeña componente FM. Los altos H_C observados en estos compuestos se deben a la presencia de una importante anisotropía magnética. A medida que se incrementa la cantidad de Co^{3+} en las muestras se diluye la de Fe^{3+} , por lo que va a haber regiones WFM ($\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$) que cada vez serán más pequeñas y su momento magnético resultante más fácilmente invertible. Paralelamente, aumentarán las regiones donde predominan las interacciones $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, presumiblemente FM, y otras no magnéticas ricas en Co^{3+} que dejarán cationes Fe^{3+} completamente aislados y con comportamiento paramagnético. En el caso del compuesto con $x=0,5$, las regiones WFM aún prevalecen y se manifiestan a bajos campos en el ciclo

de histéresis, cosa que ya no es observada en el compuesto con $x=0,7$ (ver Figuras 4.10 y 4.11).

Por otro lado, como puede observarse en la Figura 4.11a, para muestras ricas en Fe^{3+} ($x=0$ y $0,3$), σ_S (proveniente de la componente WFM) disminuye con x . A altos contenidos de Co^{3+} en las muestras, σ_S crece. Como veremos más adelante, una parte de los cationes Fe^{3+} forman “clusters” FM en estado superparamagnético (SPM).

Con el objetivo de obtener información acerca de la cantidad de cationes Fe^{3+} que forman los pequeños “clusters” FM, las curvas M vs H de las muestras con $x=0,5$ y $0,7$ fueron descritas con una ecuación de Langevin con una componente lineal extra. Tal función se muestra a continuación:

$$M = a[\coth(bH/T) - (bH/T)^{-1}] + cH/T \quad (4.2)$$

donde la primer parte de la ecuación corresponde a la función de Langevin que describe el comportamiento SPM, usualmente encontrado en “clusters” magnéticos o sistemas de pequeñas partículas [119]. El último término corresponde a una contribución paramagnética debida a los cationes Fe^{3+} aislados. El parámetro a es la saturación máxima alcanzada por los “clusters” cuando estos son alineados con un campo magnético alto, b es un parámetro asociado con el momento magnético total de cada “cluster” ($b=\mu/k_B$) y c es la fracción de cationes PM aislados.

Para el caso de la muestra $x=0,5$ la saturación alcanzada por los “clusters” es $\sigma_S=1,3585$ emu/g= $0,0473 \mu_B$ /mol y se calculó del ajuste que $\sim 3\%$ de los cationes Fe^{3+} están en “clusters” SPM con un momento magnético total de $\sim 7 \mu_B$ /“cluster” (en promedio 1,4 cationes Fe^{3+} por “cluster”), o sea que estos Fe^{3+} forman pequeñas unidades magnéticas que están principalmente aisladas. Por ende, el 97 % restante de los cationes Fe^{3+} en la muestra se repartirán entre los que se ordenan antiferromagnéticamente (o WFM) con sus vecinos y los que están PM.

Para la muestra $x=0,7$ la saturación alcanzada por los “clusters” es $\sigma_S=3,7529$ emu/g= $0,1310 \mu_B$ /mol. Se calculó del ajuste que $\sim 9\%$ de los cationes Fe^{3+} están en “clusters” SPM con un momento magnético total de $\sim 153 \mu_B$ /“cluster” (~ 31 cationes Fe^{3+} por “cluster”) y $\sim 91\%$ restante se reparte entre una fracción de cationes PM y otros ordenados WFM. Una explicación para el SPM de los pequeños “clusters” puede ser que con el aumento de Co^{3+} las interacciones $Fe^{3+}-O-Co^{3+}-O-Fe^{3+}$ alineen los Fe en forma FM o que simplemente habrá una cantidad no equivalentes de cationes Fe^{3+} en espín *up* y espín *down*, como fue propuesto anteriormente en bibliografía para diferentes perovskitas [120, 121].

En la Figura 4.11a se muestran los valores de σ_S^{SPM} (obtenido del ajuste con la Ecuación 4.2) y σ_S^{WFM} (obtenido de restar la curva obtenida con la Ecuación 4.2 a la magnetización total) para el compuesto con $x=0,5$. Como puede observarse, σ_S^{SPM} aumenta con el contenido de Co, mientras que σ_S^{WFM} disminuye. Esto evidencia claramente que a lo largo de la serie hay una competencia entre el WFM de los cationes Fe^{3+} , que predomina en las muestras ricas en Fe

($x=0$ y $0,3$) y la formación de “clusters” SPM que predomina en la muestra con $x=0,7$. En la muestra con $x=0,5$ se postula un leve predominio de los Fe^{3+} WFM. En primer lugar debido a la manifestación del WFM a bajos campos en el ciclo de histéresis y en segundo lugar porque sólo el $\sim 3\%$ de los mismos forman “clusters” SPM muy pequeños. En las Figura 4.12 se muestra un diagrama de fases que resume el comportamiento magnético de esta serie de compuestos, donde se resalta la coexistencia de las dos fases magnéticas (WFM y SPM) en la muestra con $x=0,5$ y la desaparición del WFM a composiciones cercanas a $x=0,7$.

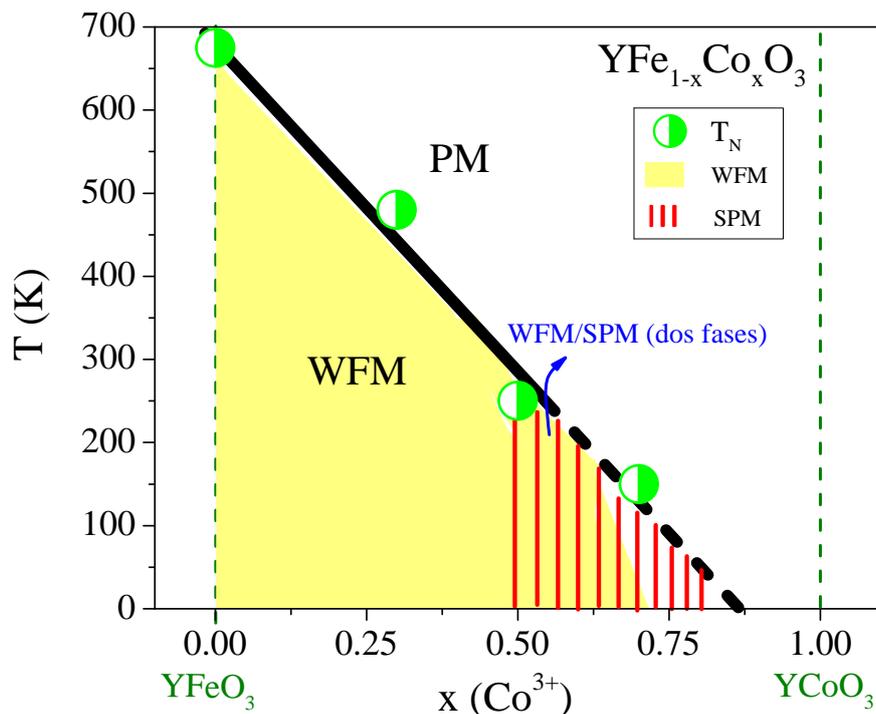


Figura 4.12: Diagrama de fase magnético para $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, donde se resalta la coexistencia de las dos fases magnéticas (WFM y SPM) en la muestra con $x=0,5$ y la desaparición del WFM a composiciones cercanas a $x=0,7$.

4.6. Determinación de la estructura magnética

La resolución de la estructura magnética de las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$; $0,5$ y $0,7$) fue llevada a cabo a partir de los patrones de DNP medidos en el instrumento D1B ($\lambda=2,520$) en el intervalo de temperatura de 2 a 513 K.

Para las tres muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$; $0,5$ y $0,7$) las estructuras magnéticas fueron modeladas con la representación irreducible $\Gamma_4(A_xF_yG_z)$ (grupo espacial $Pnma$), según la notación de Bertaut (ver Apéndice A) [122]. En esta estructura, los momentos magnéticos están principalmente orientados en un ordenamiento AFM tipo G a lo largo de la dirección z con un pequeño “canting” a lo largo de la dirección y (la dirección del momento a lo largo del eje x es

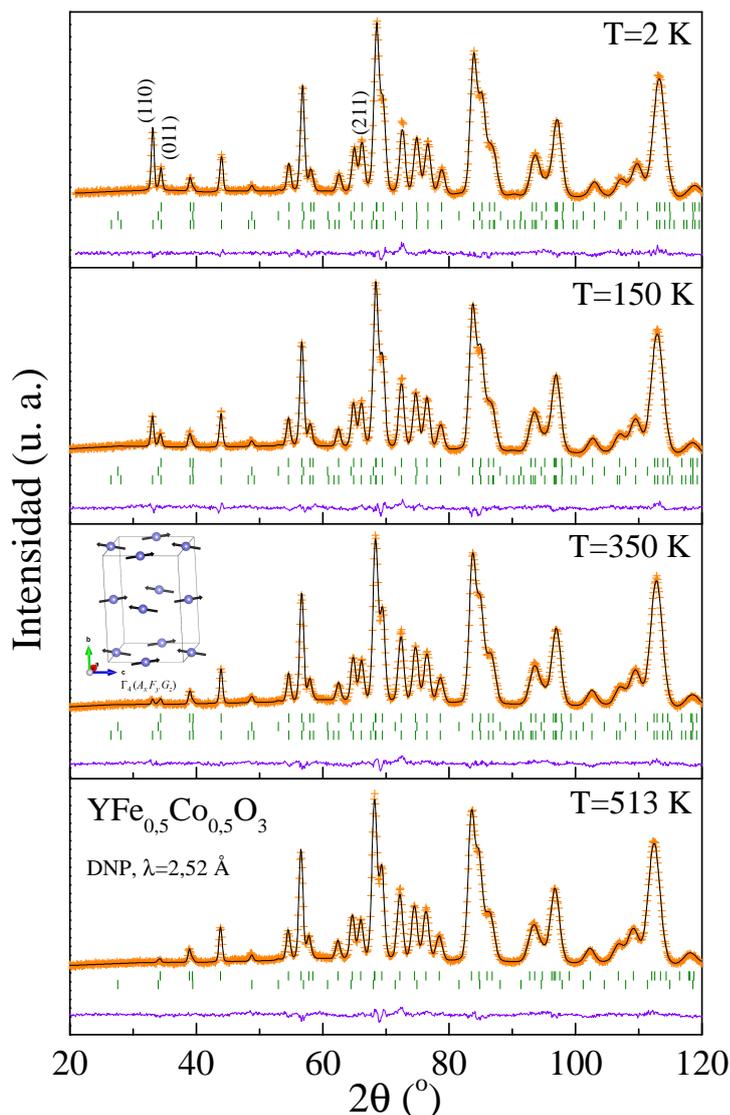


Figura 4.13: Comparación de los patrones de DNP refinados de la muestra $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ medidos a 2, 150, 350 y 513 K.

despreciable). En la Figura 4.13 se puede observar, como un ejemplo, el perfecto acuerdo entre los patrones de DNP experimentales y teóricos de la muestra $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ obtenidos mediante el refinamiento con el método de Rietveld. En los patrones medidos a 2, 150 y 350 K se incluyó en el refinamiento la estructura cristalina y la magnética, pero el patrón medido a 513 K fue refinado perfectamente considerando solo el modelo estructural. Además, en la Figura 4.13 se muestra un dibujo de la estructura magnética refinada. En la Tabla 4.3 se presenta el módulo del momento magnético refinado obtenido para cada muestra a 2, 150 y 400 K.

En la Figura 4.13 puede observarse claramente el aumento de las intensidades de las reflexiones de Bragg magnéticas permitidas para el grupo espacial $Pnma$ (011) y (211), junto con la prohibida (110) cuando disminuye la temperatura. En particular, esto comienza a observarse en el patrón medido a 350 K, con una intensidad muy pequeña de las reflexiones magnéticas. En el caso de la muestra $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, recién en el patrón medido a 400 K (ver Tabla 4.3 y Figura 4.14a)

las reflexiones magnéticas desaparecen y tal patrón pudo ser refinado perfectamente teniendo en cuenta sólo la estructura cristalina del compuesto $\text{YFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Si relacionamos este resultado con los obtenidos de las mediciones magnéticas, notamos que la temperatura de orden magnético para este compuesto es ~ 240 K, por lo que es llamativo encontrar reflexiones magnética en los patrones de DNP medidos a temperaturas superiores a ésta. Una explicación para estas pequeñas reflexiones magnéticas observadas en este compuestos es que las mismas provienen de la interacción magnética de las regiones ricas en Fe, donde la interacción de super-intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ es dominante. Esto ocurre debido a la distribución al azar de los cationes Fe^{3+} y Co^{3+} en el sitio $4b$ de la perovskita, en la que, sin haber segregación química, aparecen regiones ricas en Fe y otras ricas en Co. Esto mismo ha sido observado en los compuestos relacionados $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ presentados en esta tesis doctoral en los Capítulos 5 y 6 respectivamente. Además, este mismo comportamiento se informó en bibliografía en el compuesto $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, en el que la temperatura de orden magnética ronda los 260 K y en el patrón medido a 350 K aún se observan pequeñas reflexiones magnéticas [26]. Por otro lado, este resultado está en acuerdo con la muy débil componente magnética visualizada en el espectro Mössbauer colectado a 300 K para esta muestra.

En el caso del compuesto $\text{YFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$, como puede observarse en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.14a, los momentos magnéticos obtenidos de los refinamientos son muy pequeños, inclusive en el patrón medido a 2 K. En el caso de esta muestra, como se mencionó en la Sección 4.5, se observa un pequeño cambio en la pendiente de la curva de la inversa de la susceptibilidad magnética *vs* temperatura a ~ 170 K que puede indicar que un porcentaje de los iones magnéticos pasan a ordenarse. Observando la Figura 4.14a puede notarse que los módulos del momento magnético obtenidos en los patrones medidos a $T > 170$ K son muy pequeños y son del orden de los obtenidos para el compuesto con $x=0,5$ por encima de la temperatura de orden magnético. Ahora si comparamos el momento obtenido en el patrón medido a 300 K (ver Figura 4.14a) para la muestra $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (que está alrededor de los $0,60 \mu_B$) con el obtenido para el compuesto $\text{YFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ (que está alrededor de $0,15 \mu_B$) se puede entender perfectamente porque en el espectro Mössbauer medido a 300 K para la muestra $\text{YFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ no se observa la débil componente magnética visualizada en el compuesto $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

En el compuesto $\text{YFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ las reflexiones magnéticas se observan inclusive en el patrón medido a 513 K, aunque el módulo del momento magnético refinado a 513 K es muy pequeño ($0,15 \mu_B$). Como se mencionó en la Sección 4.5, la temperatura de orden magnética de este compuesto es ~ 480 K, por lo que las pequeñas reflexiones magnéticas que aparecen en el patrón medido a 513 K tienen un origen similar al observado en las otras dos muestras, por encima de 240 K en la $x=0,5$ y 170 K en la $x=0,7$. Nuevamente, las conclusiones obtenidas del análisis del espectro Mössbauer medido a 300 K en esta muestra está en perfecto acuerdo con los resultados

obtenidos en esta sección.

| x | 0,7 | | | 0,5 | | | 0,3 | | |
|-------|-----|---------|---------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|
| T [K] | 400 | 150 | 2 | 400 | 150 | 2 | 400 | 150 | 2 |
| M | 0 | 0,30(3) | 0,32(3) | 0 | 1,13(3) | 1,63(2) | 0,85(4) | 2,14(2) | 2,61(5) |

Tabla 4.3: Módulo del momento magnético obtenido del refinamiento de los datos de DNP medidos a 2 y 400 K para las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

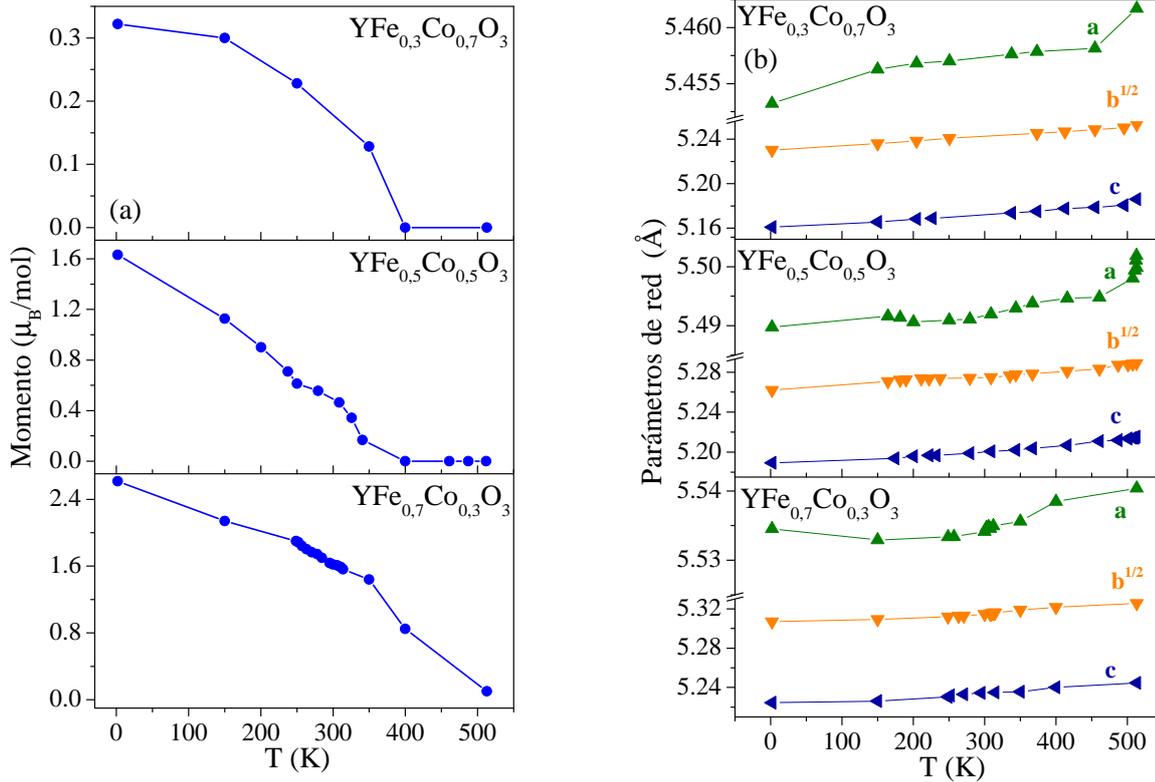


Figura 4.14: Dependencia del momento magnético refinado (a) y de los parámetros de red a , $b/\sqrt{2}$ y c (b) con la temperatura para $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

En estudios previos realizados por otros autores se encontró que en la familia de perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,45$) una transición de reorientación de espín ocurre a una temperatura que los autores llaman T_{SR} donde la estructura magnética cambia de un estado “*canted*” a uno colineal y esto se manifestó en los patrones de DNP con la reversión de las intensidades de las reflexiones magnéticas (110) y (011) cuando disminuye la temperatura [123]. En las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ no se observó tal reversión de las intensidades de las reflexiones magnéticas que puedan sugerir algún fenómeno de reorientación de espín. Esto último está de acuerdo con lo observado en las medidas de magnetización versus temperatura, en las que no se observa ninguna transición magnética por debajo de la temperatura de orden que pueda sugerir que una reorientación de espín ocurre.

4.7. Discusión estructural

Con el objetivo de investigar las distorsiones y las estabilidades estructurales resultantes de la sustitución de Fe^{3+} por Co^{3+} en el sitio B de la familia de perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, primeramente se calculó el factor de tolerancia de Goldshmidt, t , según la Ecuación 4.3 para todos los compuestos de la serie [124]. Se utilizó el radio iónico de coordinación nueve para el Y^{3+} (1,075 Å), el de coordinación seis en el estado HS para el Fe^{3+} (0,645 Å) y el de coordinación seis para el Co^{3+} en el estado LS (0,545 Å) [73].

$$t = \frac{r(\text{Y}^{3+}) + r(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r(\text{M}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}))} \quad (4.3)$$

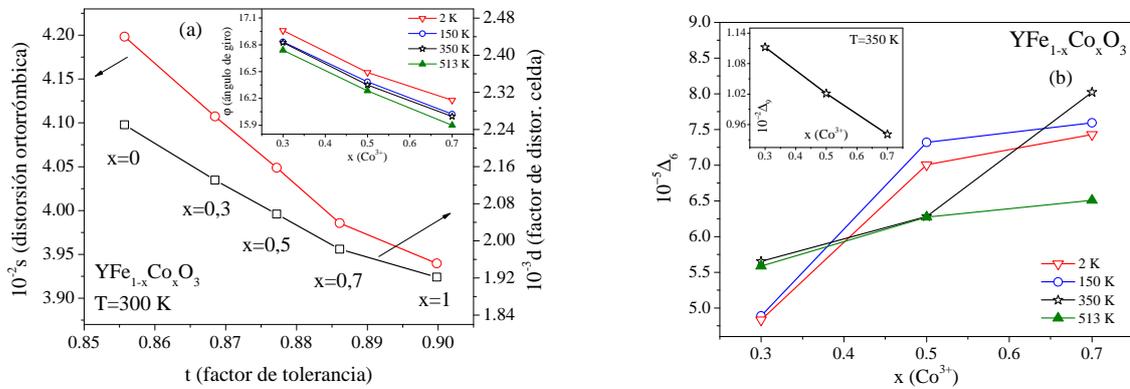


Figura 4.15: a) Relación entre el factor de tolerancia t , el parámetro de distorsión ortorrómbica s y el factor de distorsión de la celda unidad d en las muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. b) Variación de la distorsión de los sitios cristalográficos Δ_9 y Δ_6 en las perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Los valores de t van desde 0,8998 para YCoO_3 a 0,8557 para YFeO_3 y los mismos se encuentran en el límite inferior permitido para estructuras de tipo perovskitas, sugiriendo estructuras distorsionadas [125]. Esto se manifiesta en estas perovskitas, dado que cristalizan en un sistema cristalino ortorrómbico muy distorsionado. Por otro lado, en las Figuras 4.14b y 4.4b puede observarse claramente que la familia de perovskitas estudiadas pertenece al grupo llamado estructura tipo O , en donde los parámetros de red crecen en el sentido $c < b/\sqrt{2} < a$ y constituyen la situación usual en perovskitas en las que la fuerza primaria de la distorsión proviene de factores estéricos.

Utilizando los valores para los parámetros de red obtenidos a 300 K se procedió a calcular el factor de distorsión de la celda unidad d y la distorsión ortorrómbica s [93, 126]. El factor d se calcula según la Ecuación 4.4, donde a_p es el parámetro de red de la celda unidad cúbica ideal y se calcula como $a_p = \frac{(\frac{a}{\sqrt{2}} + \frac{b}{2} + \frac{c}{\sqrt{2}})}{3}$.

$$d = \frac{[(\frac{a}{\sqrt{2}})^2 + (\frac{b}{2})^2 + (\frac{c}{\sqrt{2}})^2]}{3a_p} \quad (4.4)$$

Por otro lado, la distorsión ortorrómbica s se calcula según la Ecuación 4.5, donde a_i corresponden a los parámetros de red a , $b/\sqrt{2}$ y c y \bar{a} es el promedio de los a_i .

$$s = \frac{\sqrt{\sum(a_i - \bar{a})^2}}{\bar{a}} \quad (4.5)$$

En la Figura 4.15a se muestra la variación de d y s en función del factor de tolerancia t . Como puede observarse, la distorsión de la celda unidad respecto de la celda cúbica ideal disminuye cuando x aumenta (o sea cuando aumenta el contenido de Co^{3+} en el compuesto) y este resultado está de acuerdo con la disminución esperada en la deformación de la estructura según los valores obtenidos de t . Los ángulos de giro M-O-M (φ) de los octaedros MO_6 en la familia de perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pueden ser obtenidos a partir de los ángulos de enlace promedio $\langle \text{M-O-M} \rangle$ según la siguiente ecuación:

$$\varphi = 180 - \frac{\langle \text{M-O-M} \rangle}{2} \quad (4.6)$$

En el recuadro de la Figura 4.15a se muestra la dependencia de φ con el contenido de Co^{3+} en los compuestos $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a 2, 150, 350 y 513 K. A todas las temperaturas analizadas, φ muestra una disminución progresiva cuando la cantidad de Co^{3+} en el compuesto aumenta. Esta evolución es similar a la observada para los parámetros d y s , sugiriendo que tal disminución en la distorsión de la celda unidad respecto de la celda cúbica ideal está principalmente dada por los giros de los octaedros y no por algún otro efecto cooperativo como puede ser el de Jahn-Teller.

Con el objetivo de cuantificar la distorsión relativa de los diferentes sitios cristalográficos en la estructura se definió en parámetro Δ_d según la Ecuación 4.7, donde r es el número de enlaces en el sitio y $\langle d \rangle$ la distancia de enlace promedio [73].

$$\Delta_d = \frac{1}{r} \sum_{n=1,r} \left[\frac{(d_n - \langle d \rangle)}{\langle d \rangle} \right]^2 \quad (4.7)$$

Inicialmente se analizó la distorsión del catión del sitio A, que en este caso corresponde a Y^{3+} . En una perovskita cúbica ideal en catión del sitio A está coordinado por 12 oxígenos, pero en perovskitas ortorrómbicas el número de coordinación usualmente disminuye a 10, 9 u 8. En la Tabla 4.4 se informan los valores de las principales distancias interatómicas a 350 K, junto con algunos ángulos seleccionados y los valores de Δ_d calculados. Tanto en esta Tabla 4.4, como en el recuadro de la Figura 4.15b puede observarse que el sitio del Y^{3+} en la perovskita se vuelve menos distorsionado cuando aumenta la cantidad de Co^{3+} .

En contraste con lo observado para el sitio cristalográfico del Y^{3+} , la distorsión de los sitios octaédricos (sitio B de la perovskita) aumenta con el incremento de Co^{3+} (ver Tabla 4.4 y Figura 4.15b). Y como puede observarse en la Figura 4.15b, este aumento en la distorsión de los sitios octaédricos se da a todas las temperaturas analizadas. Es interesante notar que mientras

| x | 0,3 | 0,5 | 0,7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Y-O</i> [Å] | | | |
| <i>Y-O1</i> | 3,397(3) | 3,345(3) | 3,316(4) |
| <i>Y-O1</i> | 2,278(3) | 2,279(3) | 2,272(4) |
| <i>Y-O1</i> | 3,115(4) | 3,069(3) | 3,030(5) |
| <i>Y-O1</i> | 2,249(4) | 2,249(3) | 2,260(5) |
| <i>Y-O2</i> (x2) | 2,629(3) | 2,608(2) | 2,588(3) |
| <i>Y-O2</i> (x2) | 2,491(3) | 2,472(2) | 2,464(3) |
| <i>Y-O2</i> (x2) | 2,278(3) | 2,268(2) | 2,258(3) |
| $\langle Y-O \rangle_{9cortos}$ | 2,493(6) | 2,477(9) | 2,465(4) |
| $10^{-2}\Delta_9$ | 1,1 | 1,0 | 0,9 |
| <i>M-O</i> [Å] | | | |
| <i>M-O1</i> (x2) | 1,962(8) | 1,941(7) | 1,925(5) |
| <i>M-O2</i> (x2) | 1,998(2) | 1,977(4) | 1,965(3) |
| <i>M-O2</i> (x2) | 1,985(2) | 1,970(2) | 1,959(3) |
| $\langle M-O \rangle$ | 1,982(4) | 1,963(6) | 1,950(9) |
| $10^{-5}\Delta_6$ | 5,6 | 6,3 | 8,0 |
| <i>M-O1-M</i> | 146,66(3) | 147,88(3) | 148,94(4) |
| <i>M-O2-M</i> | 146,04(9) | 146,73(7) | 147,06(2) |

Tabla 4.4: Principales distancias interatómicas (Å) y ángulos seleccionados ($^{\circ}$) para las muestras $YFe_{1-x}Co_xO_3$ a 300 K.

que los octaédros se vuelven menos regulares a lo largo de la serie $YFe_{1-x}Co_xO_3$, los ángulos de giro de la estructura disminuyen. Estos resultados permiten concluir que el reemplazo de los cationes Fe^{3+} por Co^{3+} provoca que los octaédros sean más irregulares, pero al mismo tiempo, la estructura está menos rotada. La dependencia de Δ_6 con la temperatura fue analizada con el objetivo de obtener alguna información relacionada con los estados de espín del Co^{3+} , debido a que el estado de IS de este catión ($t_{2g}^5 e_g^1$) con sus orbitales e_g parcialmente llenos es Jahn-Teller activo, pero desafortunadamente, ninguna tendencia clara fue obtenida con respecto a esto. Tal vez esto se deba a que en el intervalo de temperaturas analizado el Co^{3+} se encuentre todavía en el estado LS, como se concluyó del análisis de las medidas magnéticas.

4.8. Conclusiones

La familia de complejos $Y[Fe_{1-x}Co_x(CN)_6] \cdot 4H_2O$ ($x=0; 0,3; 0,5; 0,7$ y 1) fue sintetizada mediante el método de co-precipitación. De la descomposición térmica en aire y a $950^{\circ}C$ de los mismos se obtuvieron las soluciones sólidas con estructura de perovskita $YFe_{1-x}Co_xO_3$. Todos los elementos de la serie pertenecen al grupo espacial $Pnma$ y presentan una muy alta pureza de la fase $YFe_{1-x}Co_xO_3$.

La fórmula química refinada obtenida para los compuestos con $x=0,3$; $0,5$ y $0,7$ mostró un excelente acuerdo con la composición nominal planteada inicialmente.

Del análisis de los espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente se observó un orden magnético bien desarrollado sólo en los compuestos con $x=0$ y $0,3$, mientras que en los compuestos con $x=0,5$ y $0,7$ se observó principalmente una componente cuadrupolar paramagnética en forma de doblete. Por otro lado, en el compuesto con $x=0,5$ una muy débil componente magnética fue visualizada.

Se observó una clara disminución de la temperatura de orden magnético de los compuestos con $x=0$; $0,3$ y $0,5$ a medida que aumenta la cantidad de Co^{3+} . Para el compuesto con $x=1$ se observaron valores de magnetización muy pequeños a temperaturas menores de temperatura ambiente, sugiriendo la posibilidad de que el Co^{3+} se encuentre en el estado diamagnético LS ($S=0$). En el caso del compuesto con $x=0,7$ se observó un claro comportamiento paramagnético. El paramagnetismo exhibido por este compuesto se debe a que la concentración de Fe^{3+} ($1-x=0,3$) es muy cercana a los límites de percolación magnético. Sin embargo, un pequeño cambio en la pendiente de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a $T < 170$ K puede indicar que un porcentaje de los iones magnéticos pasan a ordenarse.

En los compuestos con $x=0,7$ y 1 se observó un aumento de la magnetización a alta temperatura. Se relacionó tal aumento con la excitación térmica del Co^{3+} en estado LS a los estados paramagnéticos IS o HS.

En las isotermas de magnetización medidas a 5 K se evidenció que a lo largo de la serie hay una competencia entre el WFM de los cationes Fe^{3+} , que predomina en las muestras ricas en Fe ($x=0$ y $0,3$), y la formación de “clusters” SPM que predomina en la muestra con $x=0,7$. En la muestra con $x=0,5$ se postuló un leve predominio de los Fe^{3+} WFM.

Para las tres muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$; $0,5$ y $0,7$) las estructuras magnéticas fueron modeladas con la representación irreducible $\Gamma_4(A_x F_y G_z)$, en la que los momentos magnéticos están principalmente orientados en un ordenamiento AFM tipo G a lo largo de la dirección z con un pequeño “canting” a lo largo de la dirección y . No se observó reorientación de espín en ninguno de los compuestos analizados.

La dependencia de Δ_6 con la temperatura se analizó con el objetivo de obtener alguna información relacionada con los estados de espín del Co^{3+} , pero desafortunadamente ninguna tendencia clara fue obtenida con respecto a esto. Tal vez esto se deba a que en el intervalo de temperaturas analizado el Co^{3+} se encuentre todavía en el estado LS.

Capítulo 5

Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$

RESUMEN: En este capítulo se presenta la síntesis de los nuevos compuestos con estructura de perovskita $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (R= Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb) obtenidos mediante los tratamientos térmicos en aire de precursores preparados por el método de sol-gel. Se realizó un estudio detallado de la estructura cristalina y magnética mediante los datos de difracción de neutrones de polvos, complementando este análisis con medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético y medidas de las propiedades dieléctricas y magneto-dieléctricas de esta serie de materiales. Se realizó además un estudio pormenorizado de las transiciones de reorientación de espín observadas en estos compuestos y se encontró una muy buena correlación entre las celdas magnéticas refinadas y las medidas de magnetización en función de la temperatura.

5.1. Introducción

Las ortoferritas y ortocromitas de fórmula RMO_3 , donde R es un catión de los lantánidos (o Y^{3+}) y M es Fe^{3+} o Cr^{3+} , han sido exhaustivamente estudiados por muchas décadas. Esto se debe a los sorprendentes fenómenos resultantes del acople entre la sub-red de electrones d provenientes de los metales de transición y la sub-red de electrones f provenientes de los lantánidos. En esta clase de materiales, usualmente la sub-red de los metales de transición se ordena magnéticamente a una temperatura que llamaremos T_{N1} que está entre 620 y 700 K para ortoferritas y entre 120 y 290 K para ortocromitas, dependiendo del catión R^{3+} considerado. Esta sub-red de los metales de transición se ordena en una estructura AFM “*canteda*” con una pequeña componente FM. En general, el orden magnético de la sub-red de los cationes de los lantánido (para aquellos que poseen electrones f desapareados) ocurre a una temperatura que llamaremos T_{N2} que se encuentra por debajo de los 10 K. Entonces, por encima de T_{N2} los cationes de los lantánidos están en estado PM. Sin embargo, cuando $T_{N1} > T > T_{N2}$ estos cationes están sometidos al campo

molecular de la sub-red de los metales de transición, lo que hace que la sub-red de los cationes lantánidos se magnetice [127]. Como consecuencia de esto, el momento magnético total a temperaturas menores a $T_{N1} > T > T_{N2}$ posee dos contribuciones que interactúan fuertemente una con otra, la pequeña componente FM de la sub-red de los metales de transición y la magnetización de los cationes de los lantánidos. La fuerte interacción entre estas dos contribuciones del momento magnético total puede producir dos fenómenos altamente estudiados en ortoferritas y ortocromitas: la Magnetización Reversa (MR) y la Reorientación de Espín (SR).

La MR (también llamada magnetización negativa) es un fenómeno observado en mediciones bajo un campo magnético aplicado débil en el cuál la magnetización espontánea cambia su signo luego de pasar por una temperatura llamada de compensación ($T_{Comp.}$), en la cual la magnetización se hace cero. Cuando el catión R^{3+} es magnéticamente activo, la magnetización de la sub-red de los lantánidos puede orientarse paralela o anti-paralela con la componente FM de la sub-red de los metales de transición y si se orienta de forma anti-paralela, un punto de compensación es alcanzado a $T_{Comp.}$, donde el momento de los iones lantánidos y la componente FM de la sub-red de los metales de transición se cancelan mutuamente. Esto sucede por ejemplo en YbCrO_3 , GdCrO_3 , ErCrO_3 , TmCrO_3 , entre otros [118, 127, 128]. Un único compuesto que combine MR con propiedades magnetoelectricas puede ser potencialmente utilizado en dispositivos tecnológicos, tales como memorias RAM térmicamente asistidas, interruptores termomagnéticos y otros dispositivos multifuncionales [117]. Desafortunadamente, las bajas temperaturas operacionales son el principal impedimento para sus potenciales aplicaciones. Por lo tanto, es necesario explorar materiales que exhiban MR a temperaturas mayores. Recientemente se descubrió la presencia de MR a temperaturas de compensación mayores en perovskitas con dos cationes de transición magnéticos posicionados al azar en el sitio B de la perovskita y colocando en el sitio A un catión R^{3+} no magnético. Algunos ejemplos son $\text{BiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($T_{Comp.}=208$ K) [117], $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($T_{Comp.}=210$ K) [129] e $\text{YFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($T_{Comp.}=260$ K) [130]. El inusual comportamiento mostrado por estos óxidos se explica con un simple modelo que comprende la interacción de superintercambio isotrópicas y la interacción anti-simétrica de Dzyaloshinskii-Moriya [131].

Por otro lado, la contribución de la sub-red de los metales de transición al momento magnético es mucho menos anisotrópica que la contribución de la sub-red de los lantánidos y se ha encontrado que esta interacción provoca una gran serie de transiciones de SR, en las que el sistema de espines de los metales de transición rota con respecto a los ejes cristalinos [127, 132]. Estas transiciones fueron ampliamente estudiadas en ortoferritas [133, 134] y ortocromitas [26, 135]. Además, este fenómeno fue observado en la familia de perovskitas $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,45$) con los dos metales de transición magnéticos Fe^{3+} y Mn^{3+} posicionados al azar en el sitio B de la perovskita y el catión no magnético Y^{3+} en el sitio A [123]. Además, en los últimos tiempos se descubrieron muchos materiales con un fuerte acople magnetoelectrico a la temperatura de

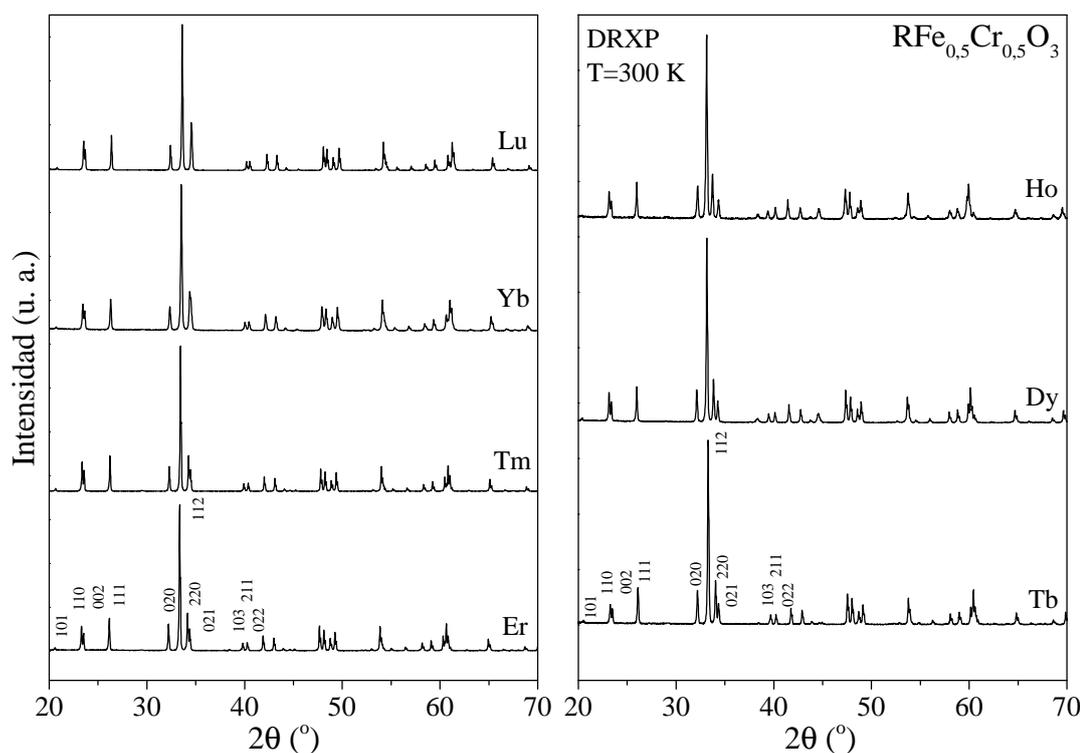


Figura 5.1: Patrones de DRXP de las muestras $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb).

reorientación de espín, adquiriendo este fenómeno un papel importante en este acople [135–139].

5.2. Síntesis e identificación de las fases

Los precursores de las muestras policristalinas $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ con $R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb fueron preparados por el método de vía húmeda sol-gel. Cantidades estequiométricas de R_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (de pureza $\geq 99,99\%$) fueron disueltas en ácido cítrico, adicionando unos mililitros de HNO_3 para facilitar la disolución del óxido de la tierra rara. La solución fue evaporada lentamente permitiendo la formación de una resina orgánica que contiene una distribución homogénea de los cationes metálicos involucrados. Esta resina fue calentada hasta $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h, luego a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h y finalmente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h con el objetivo de eliminar toda la materia orgánica. Este tratamiento produjo un precursor homogéneo y muy reactivo que fue finalmente tratado térmicamente para poder obtener la fase pura con estructura de perovskita $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos, el precursor obtenido mediante el método sol-gel fue prensado en una matriz a una presión de $\sim 4\text{ T}$ (toneladas) y las pastillas resultantes fueron colocadas en botes de alúmina, para luego ser llevadas a los hornos correspondientes para la realización de los tratamientos térmicos.

En una primera instancia se exploraron las mejores condiciones de síntesis para la obtención

de las fases puras $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, por lo que se seleccionó la pastilla correspondiente a la muestra de Lu y se la sometió a tratamientos térmicos en aire a diferentes temperaturas, con una duración de 12 h y una velocidad de subida y de bajada de la temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La primera temperatura elegida fue $900\text{ }^\circ\text{C}$ y luego de este tratamiento, se mortereó la pastilla y se midió el correspondiente patrón de DRXP, con el objetivo de detectar las fases cristalinas presentes en el material. Del análisis del patrón de DRXP se encontró que la fase mayoritaria presente en el material correspondía a la perovskita deseada, pero se detectó además una pequeña cantidad de Lu_2O_3 . Esto podía deberse a una reacción incompleta, dado que una pequeña cantidad de los óxidos de los metales de transición podía estar presente en el material y no ser detectada en el patrón de DRXP debido a la menor amplitud de *scattering* de estos cationes con respecto a la del Lu^{3+} . Otra opción podría ser que la fase perovskita formada correspondiera a una vacante en el sitio A, por lo que la fase segregaría una pequeña cantidad de Lu como Lu_2O_3 . Para tratar de eliminar tal impureza se volvió a prensar la muestra y se la trató nuevamente a temperaturas mayores (cada $50\text{ }^\circ\text{C}$). Luego de probar varias temperaturas, se encontró que $1050\text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura adecuada para lograr obtener una única fase correspondiente a la perovskita $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Una vez obtenido el compuesto puro, se comprobó si el mismo podía ser sintetizado en un sólo paso, tratando el precursor a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante 12 h. Efectivamente, el resultado obtenido fue similar al alcanzado previamente con los sucesivos tratamientos térmicos y, por ende, este fue el tratamiento térmico elegido para someter a las demás muestras de la serie. Afortunadamente, los resultados alcanzados en todas las muestras fueron muy buenos y permitieron obtener los compuestos puros $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ con $R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb . Los patrones de DRXP de los compuestos obtenidos luego de los tratamientos térmicos a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, durante 12 h y a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ se muestran en la Figura 5.1. Estos son característicos de estructuras tipo perovskita y muestran reflexiones nítidas y bien definidas, denotando una alta cristalinidad. No se detectaron impurezas en ninguno de ellos y todas las reflexiones pudieron ser indexadas con una celda unidad ortorrómbica en el grupo espacial $Pbnm$, sin picos adicionales que puedan indicar la presencia de superestructura o alejamiento de la simetría mencionada.

5.3. Refinamiento de la estructura cristalina

El refinamiento de las estructuras cristalinas fue realizado mediante el método de Rietveld [45] utilizando el programa Fullprof [44], ajustando el perfil de los picos con una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.

En una primera instancia, la estructura cristalina de los compuestos $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ fue refinada de los datos de DRXP medidos a temperatura ambiente. Las estructuras fueron refinadas en

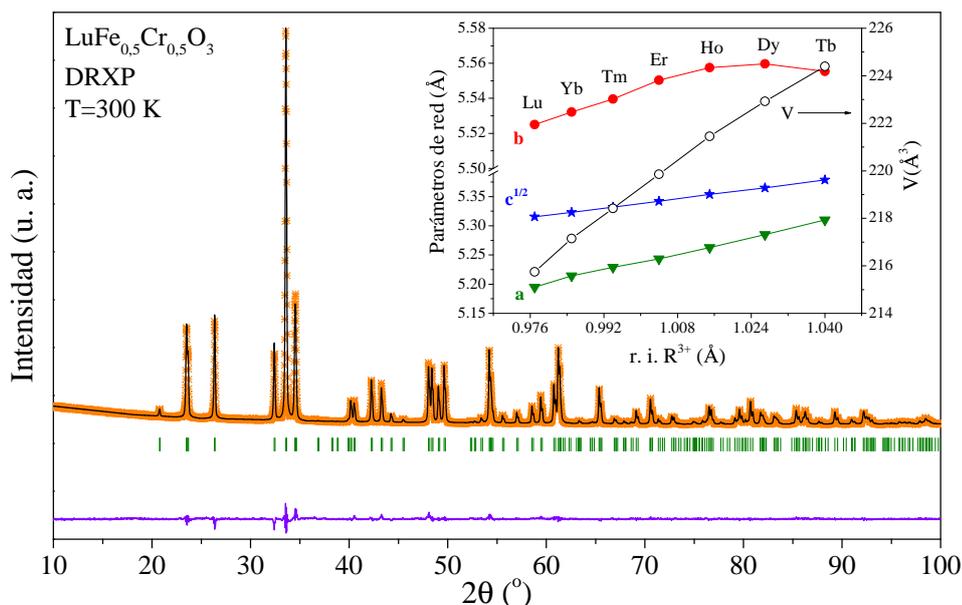


Figura 5.2: Patrón de DRXP refinado para la muestra LuFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. Se muestra el patrón experimental (cruces anaranjadas), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DRXP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica incluida en el refinamiento. Recuadro: variación de los parámetros de red y el volumen con el radio iónico de la tierra rara para la serie de compuestos RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃.

el grupo espacial anteriormente nombrado $Pbnm$, utilizando como modelo estructural de partida el del YFeO₃ [108]. En esta estructura, los cationes Y³⁺ y los aniones O²⁻(1) están colocados en los sitios cristalográficos $4c$ ($x, y, 1/4$), los cationes Fe³⁺ en el sitio $4b$ ($0, 1/2, 0$) y los aniones O²⁻(2) en el sitio $8d$ (x, y, z). En el refinamiento realizado en las muestras RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ se colocaron tanto los cationes Fe³⁺ como los cationes Cr³⁺ en los sitios $4b$, dividiendo las ocupaciones del sitio en partes iguales. En la Figura 5.2 se muestra el patrón de DRXP refinado para la muestra de Lu, como un ejemplo del buen acuerdo obtenido entre el patrón medido y el calculado con el modelo anteriormente descrito. De estos refinamientos se determinaron de manera muy precisa los parámetros de red de los compuestos y en el recuadro de la Figura 5.2 se muestra la evolución de los mismos en función del radio iónico del catión R³⁺, utilizando los valores de los radios dados en la tabla de Shannon para el catión coordinado por ocho oxígenos [73]. Como era de esperarse, un claro efecto de tamaño es observado en la estructura, ya que, manteniendo el mismo grupo espacial $Pbnm$, los parámetros de red aumentan regularmente con el radio del catión lantánido.

A los compuestos sintetizados con R=Lu, Yb, Tm y Er se les realizaron experimentos de DNP a 300 y 4 K. Además, a estos compuestos se les midieron patrones a algunas temperaturas intermedias, exceptuando al compuesto con Er. A los otros tres compuestos (R=Ho, Dy y Tb)

sólo se les realizaron experimentos de DNP a 300 K. Tales patrones fueron colectados en el difractorómetro D20 ($\lambda = 1,35915(2) \text{ \AA}$) ubicado en el Instituto Laue-Langevin en Grenoble (Francia). Estos experimentos fueron realizados con el objetivo de poder determinar la fórmula química refinada y de obtener la estructura magnética de los compuestos de la serie. Como se explicó anteriormente, el refinamiento de las ocupaciones de Fe/Cr en el mismo sitio cristalográfico es imposible de realizar mediante DRXP, debido a que las amplitudes de *scattering* de rayos X del Fe³⁺ y del Cr³⁺ son muy parecidos. Esto no ocurre con la amplitud de *scattering* de neutrones, las cuales difieren significativamente (0,945 fm para el Fe y 0,364 fm para el Cr).

| R ³⁺ | Lu | Yb | Tm | Er | Ho | Dy | Tb |
|--------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| T [K] | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| a[Å] | 5,1967(4) | 5,2169(3) | 5,2331(3) | 5,2451(5) | 5,2677(5) | 5,2857(3) | 5,3140(4) |
| b[Å] | 5,5270(5) | 5,5375(2) | 5,5442(4) | 5,5519(7) | 5,5623(3) | 5,5606(4) | 5,5571(4) |
| c[Å] | 7,5195(3) | 7,5320(5) | 7,5468(2) | 7,5573(3) | 7,5783(4) | 7,5887(4) | 7,6101(5) |
| V[Å ³] | 215,976(4) | 217,593(6) | 218,964(4) | 220,075(6) | 222,055(6) | 223,046(5) | 224,735(7) |
| <i>R 4c (x, y, 1/4)</i> | | | | | | | |
| x | 0,5188(4) | 0,5182(4) | 0,5181(5) | 0,5170(3) | 0,5185(4) | 0,5168(5) | 0,5137(3) |
| y | 0,5703(3) | 0,5697(2) | 0,5684(3) | 0,5675(2) | 0,5669(5) | 0,5649(4) | 0,5621(3) |
| B[Å ²] | 0,662(4) | 0,738(4) | 0,719(3) | 0,580(2) | 0,793(3) | 0,612(4) | 1,036(4) |
| <i>(Fe, Cr) 4b (0, 1/2, 0)</i> | | | | | | | |
| B [Å ²] | 0,641(3) | 0,639(3) | 0,601(3) | 0,494(3) | 0,464(4) | 0,580(4) | 0,942(3) |
| Ocup. [%] | 46,8/53,2 | 49,6/50,4 | 47,4/52,6 | 47,6/52,4 | 50,1/49,9 | 50,2/49,8 | 48,4/51,6 |
| <i>O1 4c (x, y, 1/4)</i> | | | | | | | |
| x | 0,3830(4) | 0,3858(4) | 0,3871(4) | 0,3893(4) | 0,3926(5) | 0,3955(4) | 0,3982(3) |
| y | -0,0434(4) | -0,0434(4) | -0,0405(4) | -0,0391(4) | -0,0373(3) | -0,0362(4) | -0,0336(5) |
| B[Å ²] | 0,658(4) | 0,608(3) | 0,635(3) | 0,519(3) | 0,993(2) | 0,823(4) | 1,198(3) |
| <i>O2 8d (x, y, z)</i> | | | | | | | |
| x | 0,6896(3) | 0,6896(3) | 0,6912(3) | 0,6916(3) | 0,6943(4) | 0,6940(4) | 0,6955(3) |
| y | 0,3062(4) | 0,3065(3) | 0,3047(4) | 0,3043(3) | 0,3040(3) | 0,3026(4) | 0,3017(4) |
| z | 0,0592(2) | 0,0585(2) | 0,0573(3) | 0,0560(2) | 0,0543(2) | 0,0532(4) | 0,0533(4) |
| B[Å ²] | 0,784(3) | 0,777(3) | 0,781(3) | 0,678(3) | 0,887(5) | 0,773(4) | 1,185(4) |
| χ^2 | 4,32 | 14,8 | 9,88 | 7,26 | 1,81 | 7,30 | 7,84 |
| R _p [%] | 11,2 | 8,63 | 10,8 | 7,93 | 19,3 | 8,69 | 11,3 |
| R _{wp} [%] | 9,98 | 8,99 | 9,70 | 7,35 | 15,6 | 8,69 | 10,7 |
| R _{esp} [%] | 4,80 | 2,34 | 3,08 | 2,73 | 11,58 | 3,22 | 3,81 |
| R _{Bragg} [%] | 5,70 | 6,28 | 7,48 | 4,84 | 8,08 | 5,48 | 4,10 |
| R _{Mag} [%] | 12,7 | 4,59 | 11,5 | 13,7 | 12,2 | 11,2 | 13,2 |
| <i>Form. quím. ref.</i> | RFe _{0,47} Cr _{0,53} O ₃ | RFe _{0,50} Cr _{0,50} O ₃ | RFe _{0,47} Cr _{0,53} O ₃ | RFe _{0,48} Cr _{0,52} O ₃ | RFe _{0,50} Cr _{0,50} O ₃ | RFe _{0,50} Cr _{0,50} O ₃ | RFe _{0,48} Cr _{0,52} O ₃ |

Tabla 5.1: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento con el método de Rietveld de los patrones de DNP medidos a 300 K de los compuestos RFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃.

En la Figura 5.3 se muestran, como un ejemplo, los muy buenos acuerdos alcanzados entre los patrones de DNP experimentales y teóricos para las muestras de Lu, Yb y Tm medidos a 300 K. Un acuerdo similar fue alcanzado para las demás muestras de la serie. En la Tabla 5.1 se detallan los parámetros de red, las posiciones atómicas, las ocupaciones, los parámetros de desplazamiento y los factores de discrepancia obtenidos luego del refinamiento de Rietveld de los patrones de DNP de las muestras RFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃ medidos a 300 K. En la Tabla 5.1 se muestran, además, las fórmulas químicas refinadas obtenidas para cada compuesto y como puede observarse, están en muy buen acuerdo con la composición nominal planteada para la síntesis.

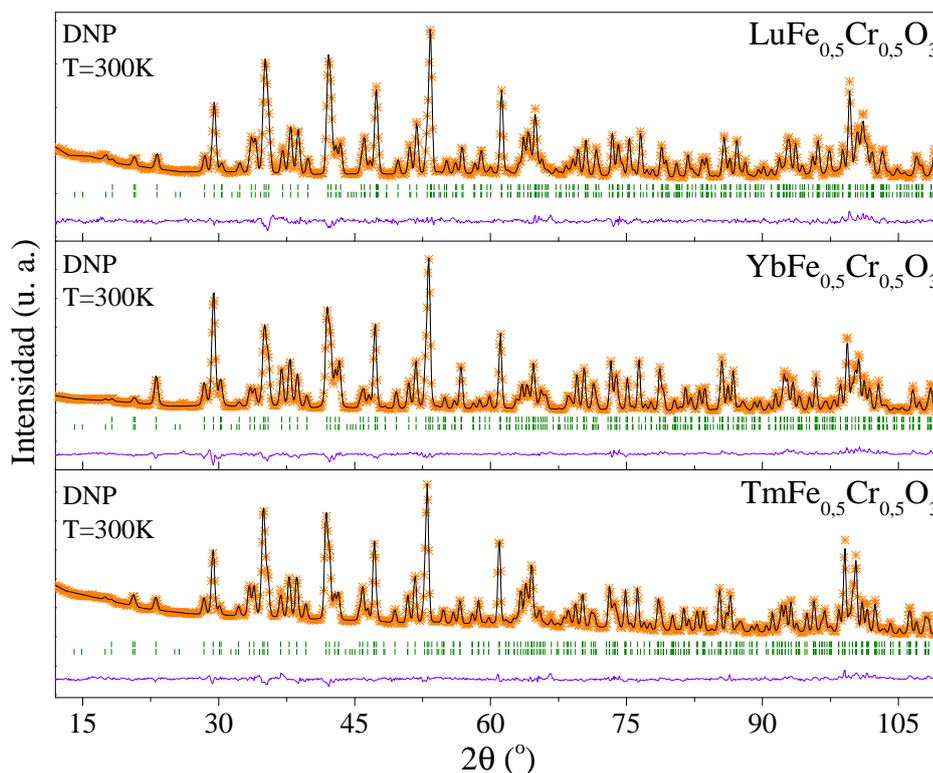


Figura 5.3: Patrones de DNP medidos a 300 K refinados para las muestra $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R=\text{Lu}$, Yb y Tm). Se muestran los patrones experimentales (cruces anaranjadas), los patrones calculados (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DNP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas y magnéticas incluidas en el refinamiento.

Como se puede observar en la Figura 5.3, hay dos conjuntos de reflexiones de Bragg (barras verticales verdes) en los patrones de DNP. El primer conjunto de reflexiones de Bragg corresponde a la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$ de los compuestos $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, mientras que el segundo conjunto se corresponde con la celda magnética de estos materiales. Esto quiere decir que a temperatura ambiente, ya se alcanza un orden magnético de largo alcance en estos compuestos, observándose en los patrones de DNP pequeñas reflexiones magnéticas. El magnetismo y las estructuras magnéticas de estos materiales serán discutidos en detalle en las secciones siguientes.

En la Figura 5.4 se muestra la evolución térmica del volumen de la celda unidad para los compuestos con $R=\text{Lu}$, Yb y Tm . En la muestra $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ se observa la expansión térmica esperada del volumen de la celda unidad cuando la temperatura aumenta. En las muestras de Yb y Tm , el mismo comportamiento es observado desde ~ 50 K hasta 300 K, pero en el intervalo de 4 K a ~ 50 K se observa un aumento del volumen de la celda unidad cuando la temperatura disminuye. Este aumento recibe el nombre de expansión térmica negativa y, como puede observarse en los recuadros de la Figura 5.4, está asociado con un incremento de los parámetros de red a y b en

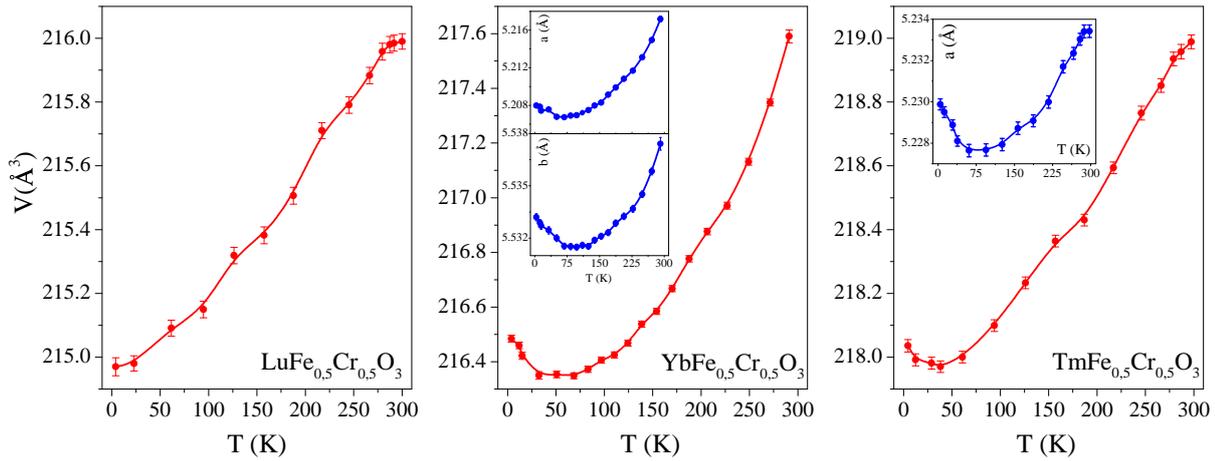


Figura 5.4: Evolución térmica del volumen de la celda unidad para los compuestos $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ con $R=Lu, Yb$ y Tm . Recuadros: evolución térmica de los parámetros de red a y b para el compuesto de Yb y a para el correspondiente de Tm .

el caso del compuesto con Yb y del parámetro de red a en el compuesto con Tm al disminuir la temperatura. Este efecto de expansión térmica negativa observado a baja temperatura puede estar relacionado con algún efecto magnético que provoca la expansión de alguno de los parámetro de red del material (magnetostricción). Se abordará nuevamente este punto luego de analizar el magnetismo y la estructura magnética de estos materiales.

5.4. Caracterización magnética

Las curvas de susceptibilidad magnética ZFC-FC para todos los miembros de la serie fueron medidas en el intervalo de temperaturas de 4 a 400 K con un campo magnético aplicado de 100 Oe. En la Figura 5.5 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética FC de las siete muestras analizadas. Como puede observarse, el comportamiento magnético de los compuestos $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ es altamente dependiente del catión R^{3+} y en todas las curvas se observa un incremento de la susceptibilidad magnética a temperaturas cercanas a temperatura ambiente, sugiriendo el comienzo del ordenamiento magnético.

En la Figura 5.6 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC para los compuestos con $R=Er, Ho, Dy$ y Tb y en la Figura 5.7a, b y c se muestran las correspondientes a los compuestos con $R=Lu, Yb$ y Tm , respectivamente. Como puede observarse en estas figuras, las curvas ZFC-FC se superponen a temperaturas superiores a ~ 270 K y divergen a temperaturas inferiores. Esto indica el comienzo del ordenamiento magnético en esta serie de muestras y a esta temperatura la llamaremos T_{N1} . La misma está relacionada con el ordenamiento AFM de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición Fe^{3+} y Cr^{3+} .

Para poder entender el comportamiento magnético de esta nueva serie de materiales, es in-

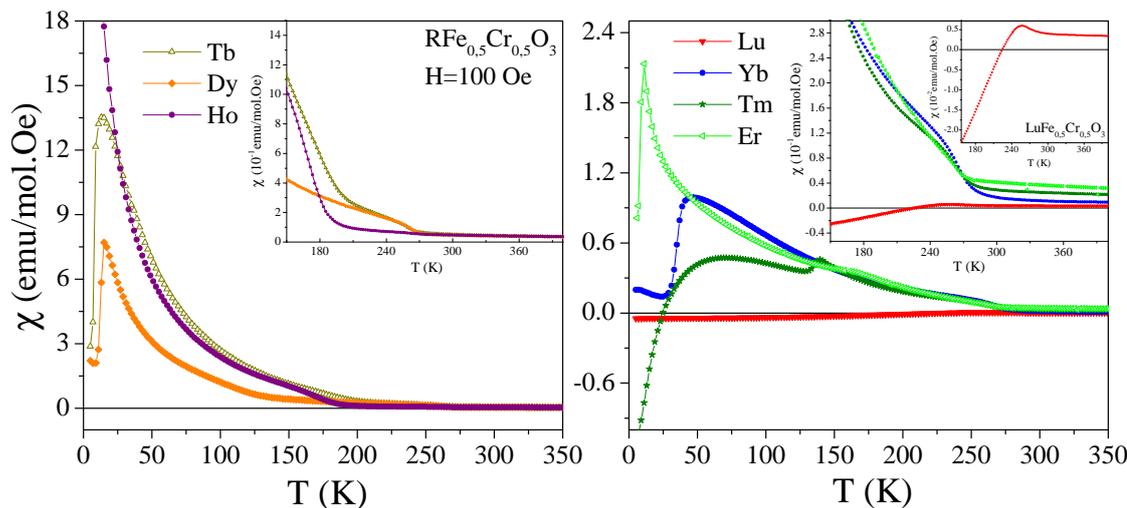


Figura 5.5: Curvas de susceptibilidad magnética FC *vs* temperatura medidas a 100 Oe para los compuestos $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$.

interesante, en una primera instancia, entender lo que sucede en las perovskitas análogas RMO_3 ($M=Fe^{3+}$ o Cr^{3+}), en donde el sitio B está ocupado completamente por Fe^{3+} o Cr^{3+} . El comportamiento magnético de estas muestras ha sido exhaustivamente estudiado en bibliografía y como se mencionó en la introducción de este capítulo, en ambos casos los momentos magnéticos de los iones de transición se ordenan antiferromagnéticamente a una temperatura T_{N1} . El valor de T_{N1} es muy dependiente del catión R^{3+} , ya que la modificación de estos cationes provoca cambios en los ángulos y las distancias de la estructura cristalina del material, modificando la fuerza de las interacciones de super-intercambio magnéticas $M^{3+}-O-M^{3+}$. En el caso de los compuestos de Cr, la T_{N1} varía de 115 K para el catión Lu^{3+} a 287 K para el catión La^{3+} , aumentando progresivamente cuando aumenta el radio iónico del catión R^{3+} [74]. En el caso de los compuestos con Fe ocurre algo similar en lo que respecta a la dependencia de T_{N1} con el radio iónico de R^{3+} , aunque algo menos evidente. En este caso, la interacción de super-intercambio $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ es más fuerte que la interacción $Cr^{3+}-O-Cr^{3+}$, por lo que las temperaturas de orden se corren hacia valores mayores, pasando de 623 K para el caso del Lu^{3+} a 701 K para el caso del Pr^{3+} [140]. Además, en estos compuestos se observa un ferromagnetismo débil (WFM) a temperaturas menores a T_{N1} , debido a un pequeño “*canting*” de los momentos magnéticos del metal de transición fuera del eje antiferromagnético. Por otro lado, como también se mencionó en la introducción, aquellos compuestos en los que el catión R^{3+} presente electrones f desapareados van a presentar otra sub-red magnética asociada con los momentos magnéticos de este catión, la cual se puede ordenar de forma AFM a muy baja temperatura (T_{N2}).

Ahora volviendo a los compuestos $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, como se mencionó anteriormente la T_{N1} en estos materiales está alrededor de los 270 K, una temperatura intermedia entre las T_{N1} de las muestras con el sitio B de la perovskita ocupado completamente por Fe^{3+} o Cr^{3+} y no se observa

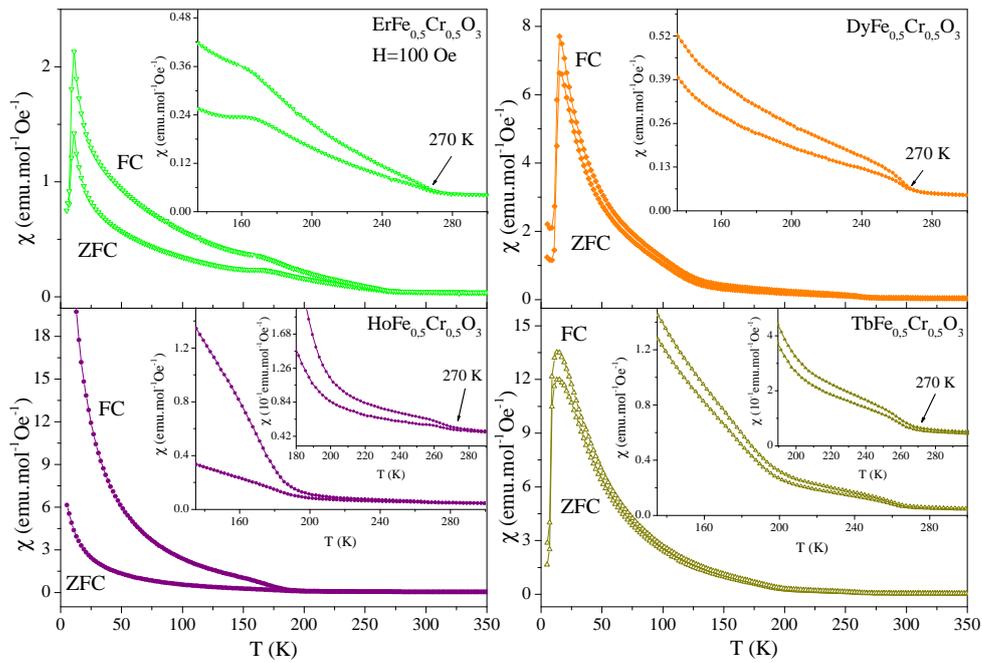


Figura 5.6: Curvas de susceptibilidad magnética ZFC-FC *vs* temperatura medidas a 100 Oe para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ con $R=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb .

una dependencia fuerte de T_{N1} con el tamaño del catión R^{3+} . Además, al igual que en las otras dos familias de compuestos, se observa un claro comportamiento WFM en las curvas ZFC-FC por debajo de T_{N1} debido a un pequeño “*canting*” de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición fuera del eje antiferromagnético. Como se dijo anteriormente, los cationes R^{3+} analizados, exceptuando el catión Lu^{3+} , también presentan un momento magnético. Tal sub-red magnética se puede acoplar con la sub-red los metales de transición y la orientación de los momentos de la tierra rara con respecto a los de los metales de transición depende de la naturaleza del campo magnético efectivo en el sitio de la tierra rara [74]. Este acople entre las dos sub-redes magnéticas es el responsable de la variabilidad y complejidad de los fenómenos observados en las curvas de susceptibilidad ZFC-FC por debajo de T_{N1} .

En el caso de la muestra $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, la única tierra rara no magnética entre las consideradas, T_{N1} es ~ 280 K y la susceptibilidad FC alcanza un máximo a los 260 K (ver recuadro pequeño en la gráfica derecha de la Figura 5.5). Luego, al disminuir la temperatura, la susceptibilidad disminuye y cruza el valor cero de magnetización a una $T_{\text{comp.}}=225$ K, alcanzándose valores negativos de magnetización al continuar disminuyendo la temperatura. Este fenómeno en que la magnetización alcanza valores negativos se denomina Magnetización Reversa (MR). En el recuadro de la Figura 5.7a se muestra una comparación entre las curvas de susceptibilidad FC medidas a 100 Oe y a 5000 Oe. Como puede observarse, la MR desaparece cuando se incrementa el campo magnético externo y esto sugiere que la red de momentos magnéticos inicialmente en

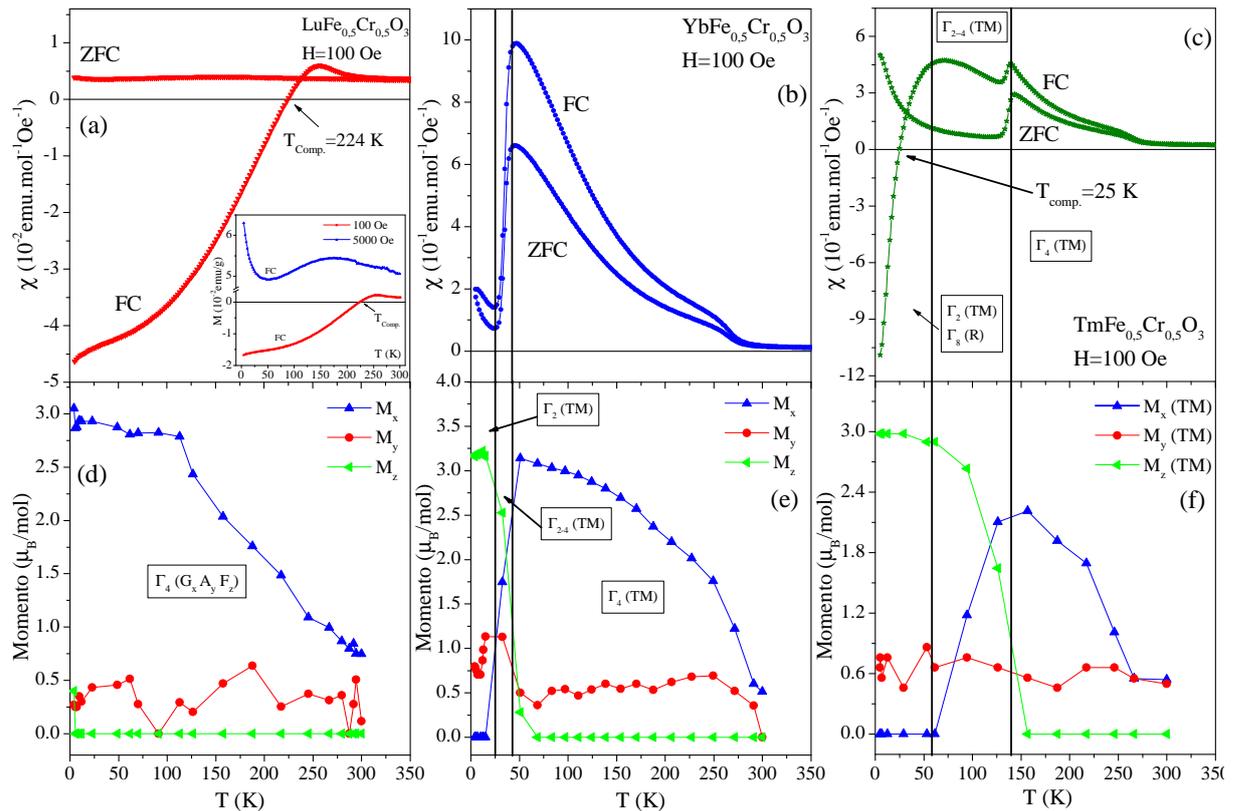


Figura 5.7: Figuras superiores: Curvas de susceptibilidad magnética ZFC-FC *vs* temperatura medidas a 100 Oe para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ donde R es a) Lu, b) Yb y c) Tm. Figuras inferiores: Evolución térmica de las componentes del momento magnético obtenidas del refinamiento de los datos de DNP para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ donde R es d) Lu, e) Yb y f) Tm.

la dirección opuesta del campo magnético aplicado, se re-alinea en la misma dirección que éste en un campo magnético aplicado mayor. Un comportamiento similar ha sido observado en la muestra $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, dado que el magnetismo en este material también proviene únicamente de la sub-red magnética $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ [117].

En las otras seis muestras analizadas (R=Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb), el ordenamiento magnético comienza a $T_{N1} \sim 270$ K, pero el comportamiento magnético de las mismas por debajo de esta temperatura de orden es muy diferente al observado para el caso de la muestra de Lu.

En el caso del compuesto $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, la susceptibilidad magnética aumenta por debajo de T_{N1} , alcanzando un máximo a ~ 50 K, y luego disminuye hasta ~ 25 K para luego volver a aumentar. En esta muestra no se observa MR (ver Figuras 5.5 y 5.7b).

La susceptibilidad magnética por debajo de T_{N1} en $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ presenta un comportamiento similar al observado en la muestra de Yb, pero con algunas diferencias importantes (ver Figuras 5.5 y 5.7c). Entre ellas se pueden mencionar un pico en la curva de susceptibilidad FC a ~ 140 K y que esta misma curva cruza por cero a una $T_{\text{comp.}} = 25$ K y por debajo de esta

temperatura la magnetización alcanza valores negativos.

En el caso de la muestra $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, por debajo de T_{N1} se observa un incremento en la susceptibilidad magnética hasta los 11 K, donde abruptamente comienza a disminuir, sin observarse MR (ver Figuras 5.5 y 5.6).

En la muestra $HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, la susceptibilidad incrementa levemente por debajo de T_{N1} , pero se observa un gran aumento de la misma por debajo de los 180 K, y tal aumento continua hasta llegar a los 4 K (ver Figuras 5.5 y 5.6).

Los compuestos $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ y $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ muestran un comportamiento similar en la susceptibilidad por debajo de T_{N1} . En ambas curvas se observa un aumento de la susceptibilidad hasta los ~ 25 K, donde abruptamente comienza a disminuir, pero sin alcanzar valores de magnetización negativa (ver Figuras 5.5 y 5.6).

En la Figura 5.8 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético para los compuestos $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ y Lu). Las curvas fueron medidas a 5 K (y a 25 K para la muestra con $R=Er$) en el intervalo de -50 a 50 kOe. El comportamiento observado en estos compuestos se puede dividir en dos conjuntos, uno correspondiente a los compuestos con tierras raras que poseen momentos magnéticos grandes (Tm, Er, Ho, Dy y Tb) y el otro a las que poseen momentos pequeños o nulos (Yb y Lu). Para el primer conjunto, un comportamiento característico de un material WFM fue observado y la magnetización alcanzada a ± 50 kOe fue bastante mayor que la del segundo conjunto, sólo mostrando una clara saturación la curva de la muestra de Tm (los otros cuatro compuestos de este conjunto presentan un comportamiento lineal de la magnetización con el campo magnético a altos campos). En el otro conjunto de muestras (Yb y Lu) se observa un comportamiento lineal característico de un ordenamiento AFM.

En las curvas correspondientes a las muestras de Er y Dy medidas a 5 K se evidencia un aumento no lineal de $M(H)$. En estas curvas se observa un salto en la magnetización a $\sim 7,5$ kOe, y a este campo la dM/dH presenta un máximo (ver recuadro Figura 5.8e). Se postula que este fenómeno puede estar asociado con una transición meta-magnética, que se define como un marcado aumento en la magnetización cuando se varía muy poco el campo magnético externo. En las curvas M vs H medidas a 5 y 25 K para la muestra $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, mostradas en la Figura 5.8c, la transición meta-magnética sólo es observada en la curva medida a 5 K. Como vimos anteriormente, en la curva de susceptibilidad magnética vs temperatura para esta muestra se observa un pico a ~ 11 K. Este pico puede corresponder a la temperatura de orden AFM de la sub-red de cationes Er^{3+} (T_{N2}) o a una reorientación de espín de los momentos magnéticos de los metales de transición. Por otro lado, en la curva de susceptibilidad magnética vs temperatura para la muestra $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ se observa una transición similar a ~ 25 K. Por ende, se postula que, al menos para la muestra de Er , la transición meta-magnética observada en los ciclos medidos

a 5 K está directamente relacionada con tales transiciones magnéticas.

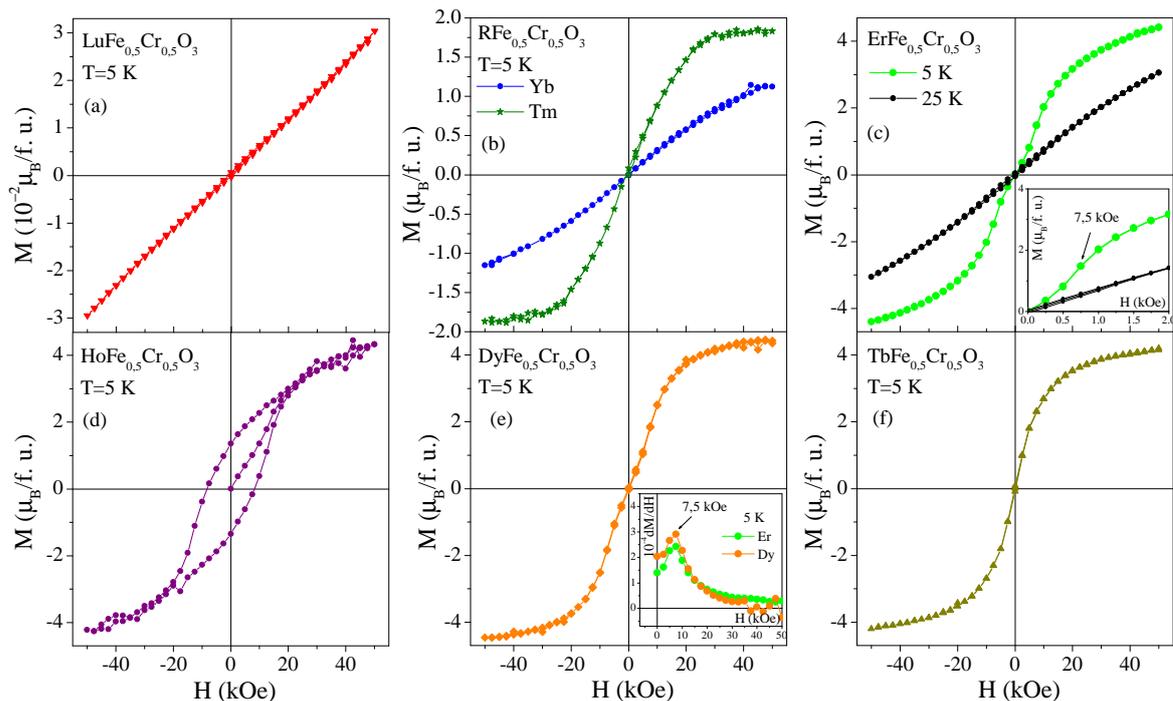


Figura 5.8: Isotermas de magnetización medidas a 5 K para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. En la Figura c) se muestra además, la curva M vs T medida a 25 K para la muestra $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y en su recuadro de la misma se exhibe una vista ampliada de la región de bajos campos magnéticos de las curvas medidas a 5 y 25 K. Recuadro figura e): dM/dH de las curvas medidas a 5 K para las muestras con $R=\text{Er}$ y Dy .

5.5. Determinación de la estructura magnética

La estructura magnética de los compuestos $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ fue determinada de los datos de DNP medidos a 4 K. En la Figura 5.9 se muestra una comparación entre los patrones refinados de DNP colectados a 4 y 300 K para $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

En ellos puede observarse claramente el aumento de las intensidades de las reflexiones de Bragg magnéticas permitidas para el grupo espacial $Pbnm$ (101), (210) y (121), junto con la prohibida (011) en el patrón medido a 4 K. En esta figura puede observarse además, que la reflexión (011) está presente, con una intensidad muy baja, incluso en el patrón medido a 300 K. Esto indica que a 300 K ya se alcanzó un orden magnético de largo alcance en este compuesto y lo mismo fue observado en todos los compuestos de la serie. Ahora si recordamos las temperaturas de orden magnético de esta serie de compuestos obtenidas de las mediciones magnéticas (T_{N1}), notamos que están en el intervalo de 270 a 280 K, algo por debajo de los 300 K. Una explicación para estas pequeñas reflexiones magnéticas observadas en esta serie de compuestos en los patrones medidos a 300 K es que las mismas provienen de la interacción magnética de las pequeñas regiones ricas en Fe, donde la interacción de super-intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ es dominante. Esto ocurre

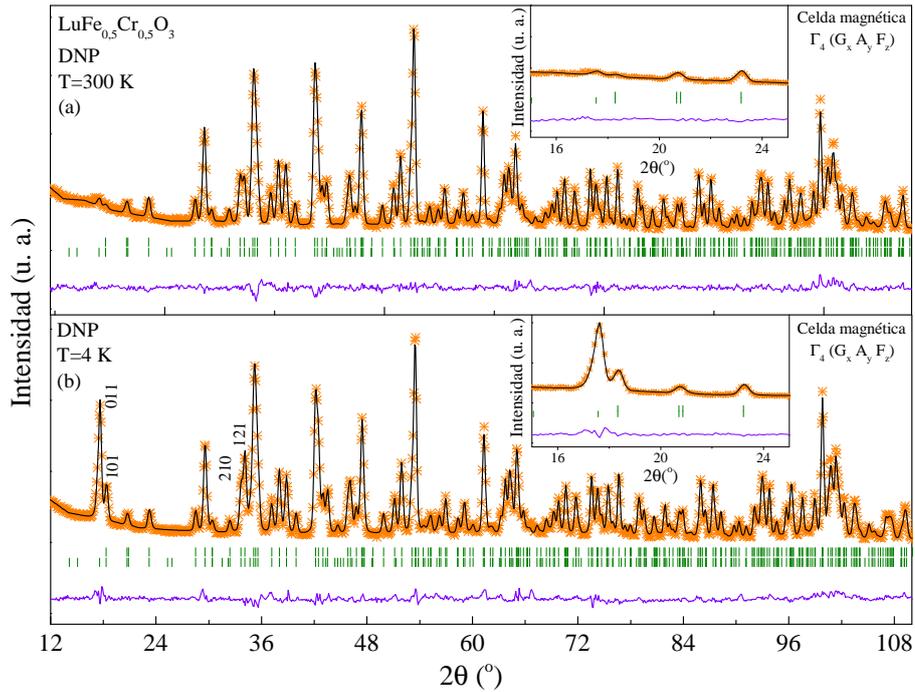


Figura 5.9: Patrón de DNP experimental (cruces anaranjadas) y calculado (línea negra) para $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ medido a a) 300 K y b) 4 K. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental. Recuadros: Ampliación de la región de bajos ángulos.

debido a la distribución al azar de los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} en el sitio $4b$ de la perovskita, en la que, sin haber segregación química aparente, aparecen pequeñas regiones ricas en Fe y otras ricas en Cr, en una matriz de Fe/Cr ($\text{Fe}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$). Esto mismo ha sido observado previamente en bibliografía en el compuesto relacionado $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [26].

En la Figura 5.10 se exhiben los patrones de DNP medidos a 4 K de las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ donde $R=\text{Lu, Yb, Tm}$ y Er . Las muestras de Yb y Tm presentan las mismas reflexiones magnéticas observadas anteriormente en la muestra de Lu, pero en el caso de la muestra de Er, además de estas reflexiones magnéticas, se observa el aumento en la intensidad de las reflexiones prohibidas para el grupo espacial $Pbnm$ (010), (100), (012), (102) y (031).

Para el caso de la muestra $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, los patrones de DNP fueron modelados utilizando la representación irreducible de Bertaut (ver Apéndice A) $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ en todo el intervalo de temperaturas analizado. En esta muestra, los únicos iones magnéticos presentes son Fe^{3+} y Cr^{3+} , distribuidos al azar en el sitio cristalográfico $4b$. En la Figura 5.9 puede observarse el muy buen acuerdo entre el patrón observado y el experimental luego del refinamiento de la estructura magnética a 300 y 4 K. La evolución térmica de las componentes del momento magnético (M_x , M_y y M_z) de la sub-red de los metales de transición se muestran en la Figura 5.7d. Además,

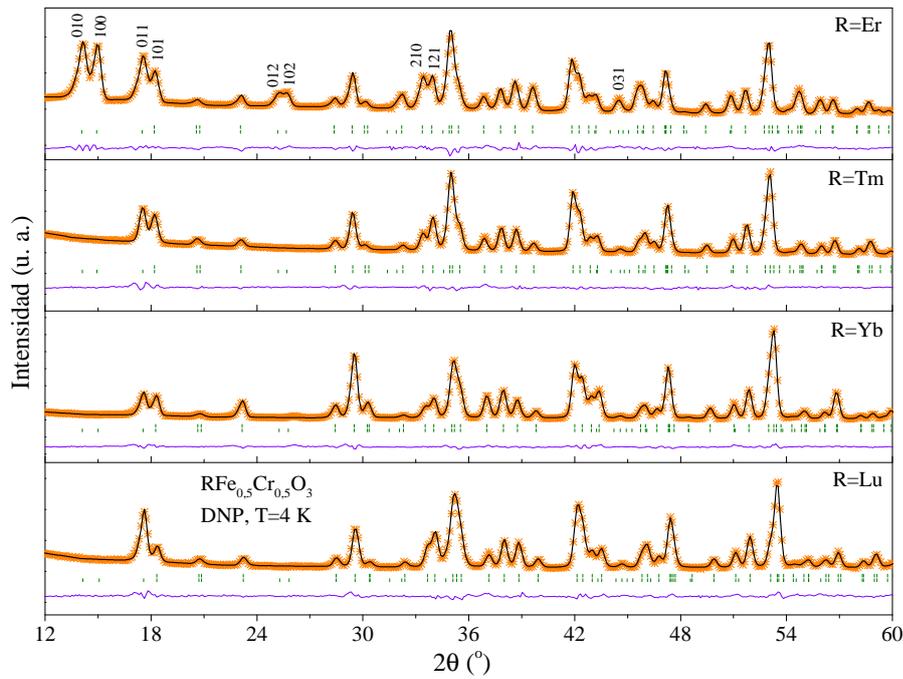


Figura 5.10: Patrón de DNP experimental (cruces anaranjadas) y calculado (línea negra) para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ y Er) medidos a 4 K. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

| R | Lu | | Yb | | Tm | | Er | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T [K] | 300 | 4 | 300 | 4 | 300 | 4 | 300 | 4 |
| Repres. Irred. F_c/Cr | $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ | $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ | $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ | $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ | $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ | $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ | $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ | $\Gamma_1(A_x G_y C_z)$ |
| M_x | 0,75(5) | 3,05(2) | 0,50(1) | 0 | 0,54(8) | 0 | 0,84(6) | 0,20(2) |
| M_y | 0,10(2) | 0,30(1) | 0 | 0,30(1) | 0 | 0 | 0,10(3) | 2,89(3) |
| M_z | 0 | 0,40(2) | 0 | 3,13(2) | 0 | 2,98(4) | 0 | 0 |
| Repres. Irred. R | --- | --- | --- | --- | --- | $\Gamma_8(A_x G_y 0)$ | --- | $\Gamma_1(0 0 G_z)$ |
| M_x | --- | --- | --- | --- | --- | 0,90 (1) | --- | 0 |
| M_y | --- | --- | --- | --- | --- | 0 | --- | 0 |
| M_z | --- | --- | --- | --- | --- | 0 | --- | 4,51(2) |

Tabla 5.2: Componentes M_x , M_y y M_z del momento magnético obtenidas del refinamiento de los datos de DNP medidos a 4 y 300 K para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R= \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ y Er).

en la Tabla 5.2 se resumen las componentes obtenidas de los refinamientos a 300 y 4 K para las muestras con $R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ y Er . Como puede observarse en la Figura 5.7d, los momentos están orientados principalmente en un arreglo AFM tipo G a lo largo de la dirección del eje x , con una pequeña componente orientada en un arreglo AFM tipo A en la dirección del eje y , presentando un pequeño “canting” a lo largo de la dirección del eje z . En esta muestra no se observó reorientación de espín, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de las medidas magnéticas.

En la Figura 5.11 se muestran los patrones de DNP refinados a 4, 32, 50 y 300 K para la muestra $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y en la Figura 5.12 puede observarse una ampliación de la región de bajos

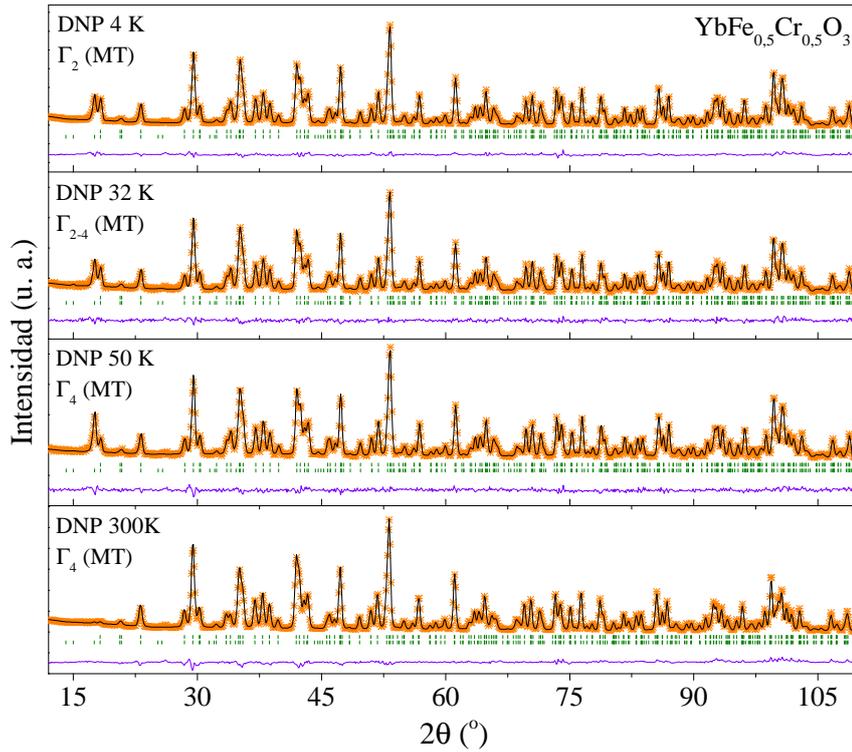


Figura 5.11: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) para $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ medidos a 4, 32, 50 y 300 K. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

ángulos de los patrones a 4, 32 y 50 K. Como se dijo anteriormente, las reflexiones magnéticas que incrementan su intensidad cuando disminuye la temperatura son las mismas que para el caso de la muestra de Lu. En ambas figuras se puede notar como varía la relación de intensidades entre las reflexiones (011) y (101) cuando la temperatura es modificada. Cuando la temperatura aumenta de 4 a 50 K, la reflexión (101) disminuye gradualmente su intensidad, mientras que la intensidad de la reflexión (011) permanece relativamente constante. Esta observación se condice con el máximo observado a ~ 50 K en las medidas de magnetización *vs* temperatura y se la asocia con una transición de reorientación de espín de la sub-red de los metales de transición (ver Figura 5.7b). Del refinamiento de la celda magnética se obtuvo que la reorientación de espín que ocurre cuando disminuye la temperatura sigue la secuencia $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT} \implies \Gamma_{2-4}(G_{x,z} A_y - C_y F_{z,x})^{MT} \implies \Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT}$, que lleva al sistema desde la configuración $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ con el arreglo AFM tipo *G* paralelo al eje *x* a la configuración $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ con el arreglo AFM tipo *G* paralelo al eje *z*. Como puede observarse en la Figura 5.7b y e, la transición ocurre en el intervalo de temperaturas de 50 a 25 K, donde los momentos magnéticos principalmente orientados en una configuración AFM tipo *G* comienzan a rotar del eje *a* al eje *c*, permaneciendo en el plano (a,c).

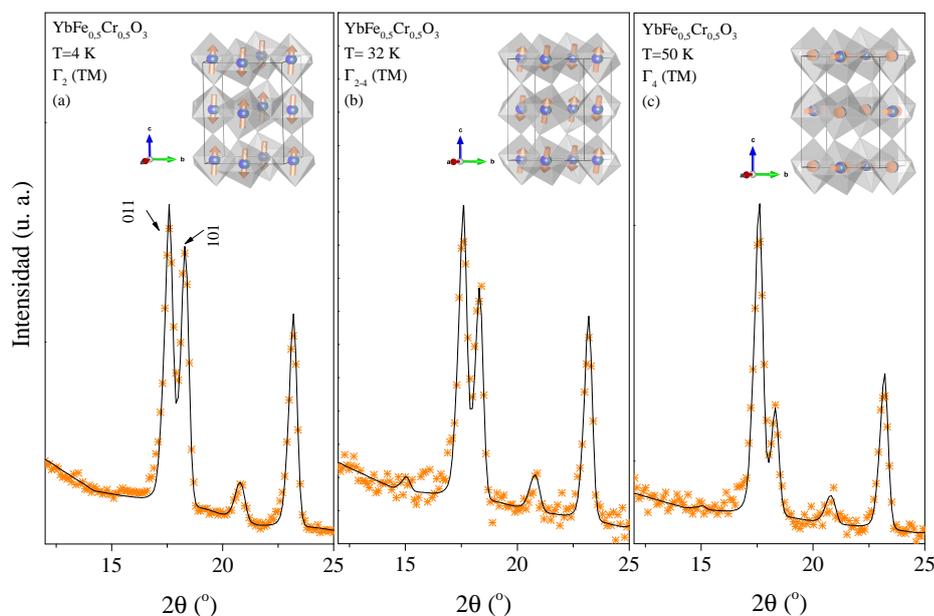


Figura 5.12: Vista ampliada de la zona de bajos ángulos en los refinamientos realizados a los datos de DNP medidos a 4, 32 y 50 K para $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Se muestra un dibujo de la estructura magnética obtenida en cada caso.

Esto último puede observarse claramente en los dibujos de las estructuras magnéticas mostrados en la Figura 5.12. El excelente acuerdo alcanzado entre los patrones experimentales y teóricos mostrados en las Figuras 5.11 y 5.12 fue obtenido considerando solo el orden magnético de largo alcance de la sub-red de los metales de transición y no fue necesario incluir una celda magnética de la sub-red de Yb^{3+} , inclusive en el patrón a 4 K (ver Tabla 5.2).

En la Figura 5.13 se muestra una comparación entre los diferentes refinamientos realizados en el patrón de DNP medido a 32 K. En esta figura puede observarse que el mejor acuerdo entre el patrón teórico y el experimental se alcanza con una combinación de las representaciones irreducibles Γ_2 y Γ_4 , lo que indica que a esta temperatura la transición de espín ya comenzó pero aún no llegó a completarse. Además, ésta observación está de acuerdo con la complementariedad obtenida entre las Figuras 5.7b y e, donde se comparan las curvas de magnetización ZFC-FC con la evolución térmica de las componentes del momento magnético de la sub-red de los metales de transición. Como puede observarse, el intervalo de temperaturas en el que ocurre la reorientación de espín determinado del análisis de los datos de DNP coincide perfectamente con el observado en las curvas ZFC-FC.

En la Figura 5.14 se muestran los patrones de DNP refinados para la muestra $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ medidos a 4, 126 y 157 K, junto con una ampliación de los mismos en la región de bajos ángulos. En este compuesto se observó un comportamiento similar en la sub-red de los metales de transición al del compuesto con Yb, pero en el comportamiento magnético de la sub-red del lantánido se detectaron diferencias. En el compuesto con Tm, a temperaturas inferiores a los ~ 52

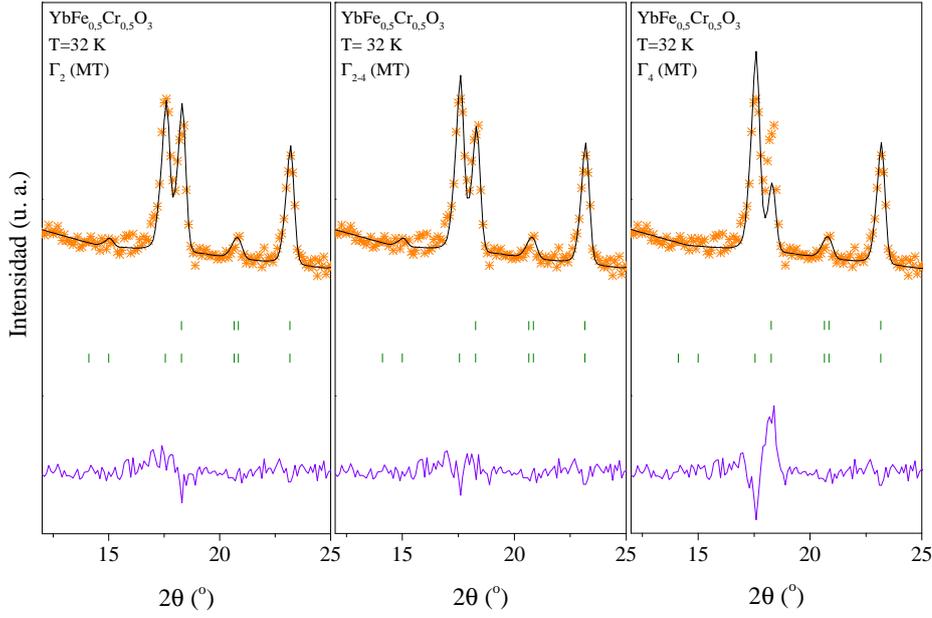


Figura 5.13: Vista ampliada de la región de bajos ángulos de los refinamientos realizados en los patrones de DNP medidos a 32 K para $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ utilizando diferentes representaciones irreducibles.

K se observó un orden magnético de largo alcance de la sub-red de Tm^{3+} , junto con el orden magnético de largo alcance de la sub-red de los metales de transición alcanzado a temperaturas superiores (cercana a temperatura ambiente). Por lo tanto, en los refinamientos de los patrones de DNP medidos por debajo de esta temperatura fue necesario incorporar una celda magnética correspondiente a la sub-red de Tm^{3+} . Como puede observarse en las Figuras 5.7c y f, las representaciones irreducibles utilizadas para modelar los patrones de DNP siguen la siguiente secuencia cuando la temperatura disminuye: $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT} \implies \Gamma_{2-4}(G_{x,z} A_y - C_y F_{z,x})^{MT} \implies \Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT} / \Gamma_8(A_x G_y 0)^R$. El intervalo de temperaturas comprendido por estas transiciones es de 140 a 52 K, y como se dijo anteriormente, por debajo de los 52 K la sub-red de Tm^{3+} alcanza un orden magnético de largo alcance. En las Figuras 5.7c y f puede observarse la complementariedad entre las medidas de susceptibilidad magnética ZFC-FC y la evolución térmica de las componentes de los momentos magnéticos refinados, coincidiendo perfectamente en el intervalo de temperaturas en que la reorientación de espín ocurre.

En vista de estos hallazgos, se puede intentar explicar el origen de la expansión térmica negativa mostrada en la Figura 5.4 para las muestras de Yb y Tm. Como se mencionó anteriormente, en ambas muestras la reorientación de espín ocurre al disminuir la temperatura de una representación $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT}$ a una $\Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT}$. Si ahora consideramos la componente magnética a lo largo del eje x , la estructura magnética cambia de un arreglo tipo G ($T > T_{SR}$) a un arreglo tipo F ($T < T_{SR}$) y este acople FM a baja temperatura en la dirección del eje x puede ser el responsable del incremento del parámetro de red a en ambas muestras. Por otro lado, el incremento del parámetro de red b en la muestra de Yb es más complejo de analizar, ya que

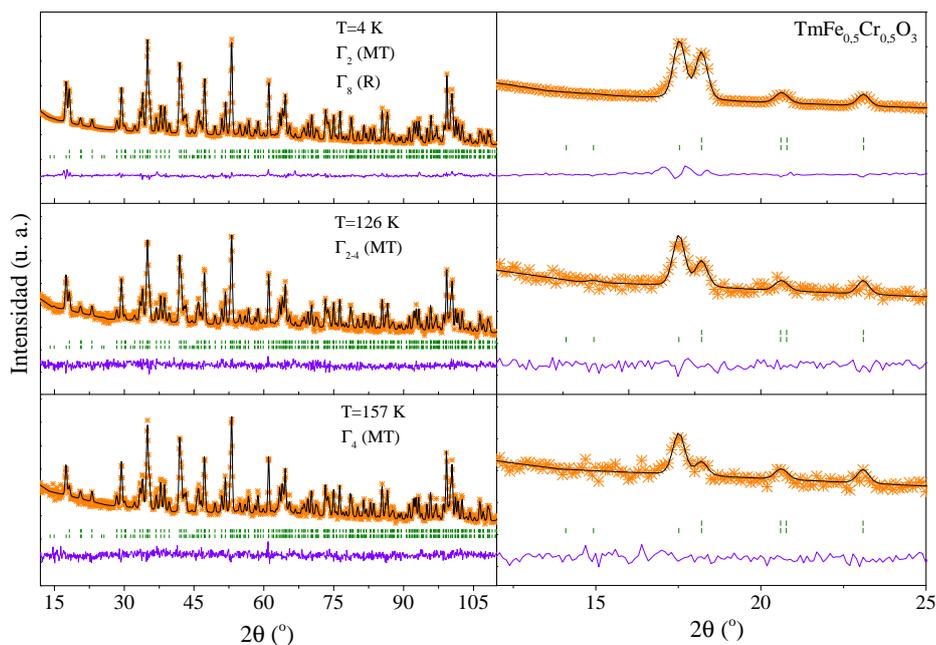


Figura 5.14: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) para $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ medidos a 4, 126, 157 K junto con una ampliación de los mismos en la región de bajos ángulos. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

la estructura magnética cambia de un arreglo AFM tipo *A* ($T > T_{SR}$) a un arreglo AFM tipo *C* ($T < T_{SR}$).

La Figura 5.15 muestra una comparación entre los patrones de DNP refinados a 300 y 4 K para el compuesto $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Como puede observarse, en el patrón de DNP medido a 4 K las reflexiones de Bragg magnéticas permitidas por el grupo espacial *Pbnm* (101), (210) y (212), junto con aquellas prohibidas por este grupo espacial, aumentan sus intensidades en comparación con el patrón medido a 300 K. En el caso de este compuesto, los experimentos de DNP fueron realizados sólo a 300 y 4 K. El patrón colectado a 300 K fue refinado con una representación irreducible $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT}$ para la sub-red de los metales de transición y el patrón medido a 4 K fue refinado con una representación $\Gamma_1(A_x G_y C_z)^{MT}$ para la sub-red de los metales de transición y una representación $\Gamma_1(0 0 C_z)^R$ para la sub-red de los lantánidos, indicando el ordenamiento de largo alcance de los cationes Er^{3+} a esta temperatura. Lamentablemente, en este compuesto no se pudo realizar un estudio a temperaturas intermedias para luego cotejar los resultados con las medidas de susceptibilidad magnética ZCF-FC. Además, esto tampoco nos permitió poder estudiar más en detalle la transición meta-magnética observada en este compuesto en el ciclo de histéresis medido a 5 K.

En el caso de los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ con $\text{R}=\text{Ho}$, Dy y Tb el análisis mediante DNP fue

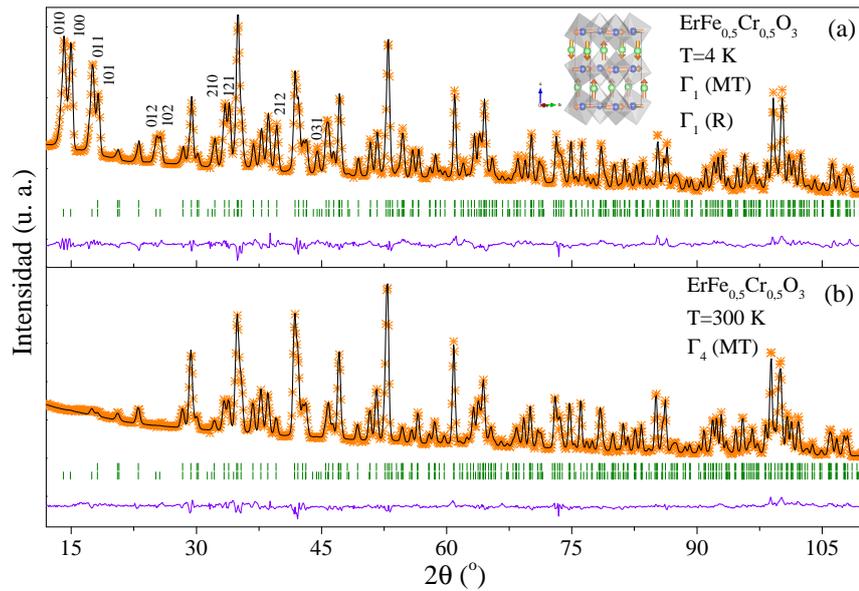


Figura 5.15: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ medidos a a) 4 K y b) 300 K. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares y el segundo conjunto corresponde a las magnéticas. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

realizado únicamente en los patrones medidos a 300 K, debido a que no se dispone de los mismos medidos a 4 K o a temperaturas intermedias. Actualmente se ha presentado una propuesta en el Instituto Paul Scherrer para completar las mediciones tanto de estas tres muestras, como de la muestra de Er a temperaturas intermedias.

5.6. Caracterización magneto-dieléctrica

La permitividad dieléctrica ϵ' para las muestras $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ con $R=\text{Lu}$ y Tb fue medida en función de la temperatura en el intervalo de 4 a 400 K y con 10, 50 y 100 kHz de frecuencia. Estas curvas se muestran en la Figura 5.16, junto con la dependencia de la $\tan\delta$ en función de la temperatura. En ninguna de las dos muestras analizadas se observó una anomalía detectable a temperaturas cercanas a T_{N1} . Esto puede deberse al significativo incremento de la $\tan\delta$ por encima de los ~ 125 K en la muestra de Tb y los ~ 150 K en la muestra de Lu , que denotan un fuerte incremento de la conductividad eléctrica en las muestras. Sin embargo, en la muestra de Tb se observó un pequeño pico en la ϵ' a ~ 10 K y esta temperatura es muy cercana a la temperatura en la que se observa un pico en la medida de susceptibilidad magnética *vs* temperatura mostrada en la Figura 5.6. Este pico en la susceptibilidad magnética puede estar relacionado con una reorientación de espín y esta observación apunta hacia la existencia de algún tipo de acople magneto-dieléctrico a esta temperatura.

Con el objetivo de probar el acople magneto-dieléctrico en la muestra $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, se

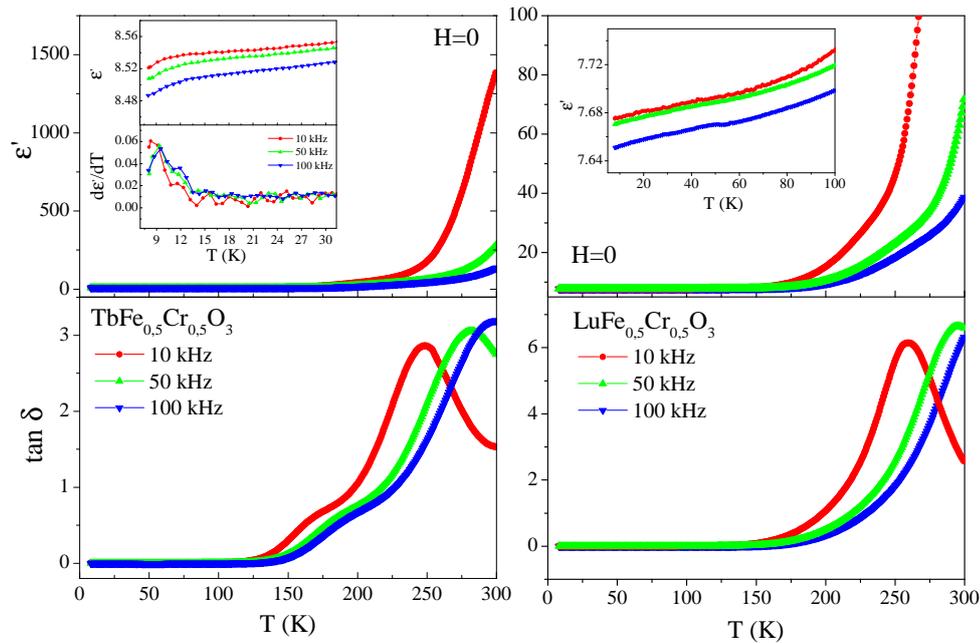


Figura 5.16: Permitividad dieléctrica y $\tan\delta$ en función de la temperatura medidas a 10, 50 y 100 kHz para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

realizaron medidas de ε' con campo magnético aplicado (hasta 14 T) a diferentes temperaturas (cerca de los 10 K) y frecuencias. El efecto magneto-dieléctrico MD (%) fue calculado para la medida a 10 kHz utilizando la ecuación:

$$MD = \left[\frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(H=0)}{\varepsilon'(H=0)} \right] 100 \quad (5.1)$$

En la Figura 5.17a se muestra el efecto MD de la muestra $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ en función del campo magnético medido a 8, 15, 20 y 40 K. En la Figura 5.17a puede observarse un aumento del efecto MD en la medida realizada a 8 K en la región de bajos campos magnéticos, detectándose además, una clara histéresis (ver recuadro de la Figura 5.17a). Este aumento del efecto MD y la histéresis observada a temperaturas inferiores de la temperatura de reorientación de espín sugiere que el efecto MD está dado principalmente por las interacciones magnéticas entre los cationes Tb^{3+} y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. La curva M vs H medida para este compuesto a 5 K (por debajo de la temperatura de reorientación de espín) se muestra en la Figura 5.8 y cuando la curva de la dependencia de la susceptibilidad magnética con el campo ($\chi = dM/dH$) extraída de la Figura 5.8 se grafica junto con la curva de porcentaje MD, se observa una correlación muy cercana entre ambas tendencias. Esto sugiere fuertes efectos de acople magnetoeléctricos inducidos por la reorientación de espín. Estudios extra son necesarios para un mejor entendimiento del acople magnetoeléctrico observado.

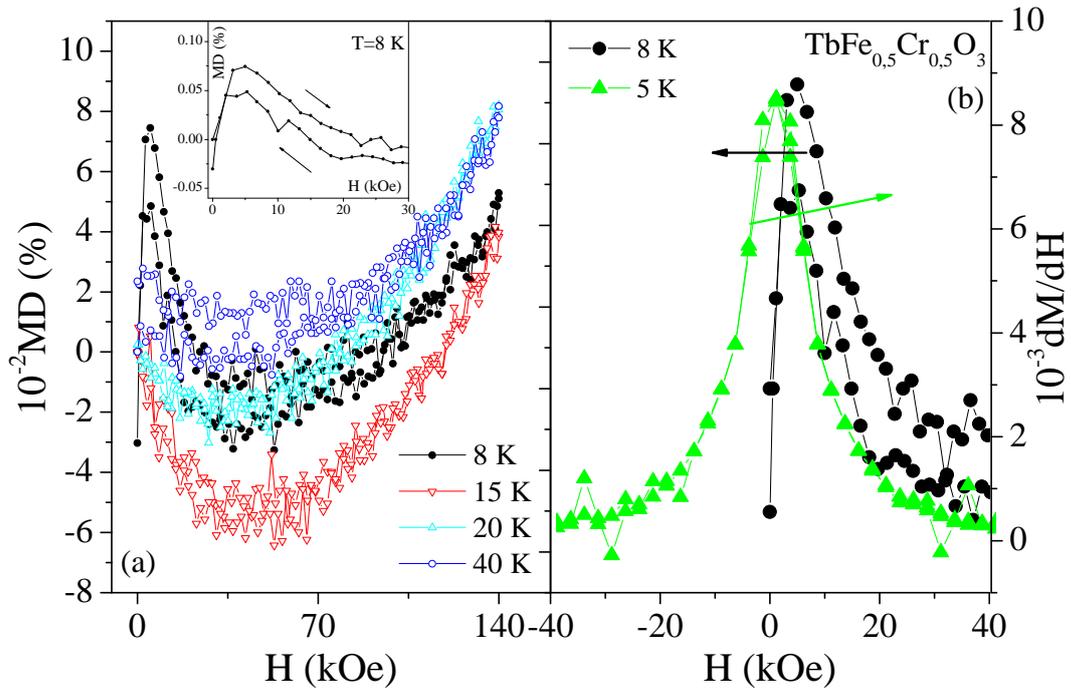


Figura 5.17: a) Efecto MD (%) medido a 8, 15, 20 y 40 K y a una frecuencia de 10 kHz para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Recuadro: Ampliación de la región de bajos campos magnéticos de la medida a 8 K. b) Curva dM/dH obtenida del ciclo M vs H medido a 5 K junto con el efecto MD obtenido a 8 K para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

5.7. Conclusiones

Un estudio sistemático de la estructura cristalina y magnética fue realizado a partir de los datos de difracción de neutrones de polvos en la familia estructural $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb).

Del estudio de la estructura cristalina se encontró que todos los compuestos de la serie pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ y presentan una estructura de perovskita simple desordenada. Del refinamiento de las ocupaciones de Fe^{3+} y Cr^{3+} en el mismo sitio cristalográfico a partir de los datos de DNP se obtuvo la fórmula química refinada para cada compuesto, encontrándose un gran acuerdo con la fórmula planteada para la síntesis.

El estudio de la estructura magnética en función de la temperatura permitió encontrar una progresiva reorientación de espín desde la representación Γ_4^{MT} a la representación Γ_2^{MT} para la sub-red de los metales de transición en las muestras con $R=\text{Yb}$ y Tm . En esta última además se encontró un orden magnético de largo alcance de la sub-red de Tm^{3+} por debajo de los 52 K, que fue refinada con una representación Γ_8^R . Estos resultados mostraron un excelente acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura realizadas en estas muestras. Además, en la muestra de Tm se observó magnetización reversa por debajo de $T_{Comp.}=25$ K.

En la muestra $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ no se observó reorientación de espín, siendo la representación Γ_4^{MT} la utilizada para refinar todos los patrones medidos. Esto es atribuido al diamagnetismo del catión Lu^{3+} . En esta muestra, al igual que para la de Tm, se observó magnetización reversa, pero en este caso por debajo de una $T_{Comp.}=225$ K.

En el caso de la muestra $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ el patrón de DNP medido a 300 K fue refinado con una representación Γ_4^{MT} para la sub-red de los metales de transición y el patrón medido a 4 K fue refinado con una representación Γ_1^{MT} , junto con una representación Γ_1^R para la sub-red del Er^{3+} .

El hecho de las T_{N1} de todas las muestras analizadas estén en el intervalo de 270 a 280 K indica que están determinadas exclusivamente por la sub-red Fe/Cr y que no están influenciadas fuertemente por las modificaciones en los ángulos y las distancias provocadas por el cambio del catión R^{3+} .

Un claro efecto magnetostrictivo se ha observado en las muestras con $\text{R}=\text{Yb}$ y Tm que está asociado con una expansión térmica negativa.

Un evidente acople magneto-dieléctrico fue observado en la muestra $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ por debajo de la temperatura de reorientación de espín.

Capítulo 6

Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

RESUMEN: En este capítulo se presenta la síntesis de los nuevos compuestos con estructura de perovskita $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb) obtenidos mediante los tratamientos térmicos en aire de precursores complejos $\text{R}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ preparados por el método de co-precipitación. Se realizó un estudio de la estructura cristalina de los complejos precursores mediante los datos de difracción de rayos X de polvos. Además, se realizó un pormenorizado estudio de la estructura cristalina y magnética de las perovskitas sintetizadas a partir de los datos de difracción de neutrones de polvos, complementando este análisis con medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético y medidas de las propiedades eléctricas y dieléctricas de esta serie de materiales. En adición a esto, se realizó un detallado estudio de las transiciones de reorientación de espín observadas en estos compuestos y se encontró una muy buena correlación entre las celdas magnéticas refinadas y las medidas de magnetización en función de la temperatura.

6.1. Introducción

En la Sección 4.1 se introdujo el marco teórico necesario para entender el interés en el estudio de los compuestos con estructura de perovskita RCoO_3 y RFeO_3 y las particularidades que presenta el catión Co^{3+} en comparación con los otros cationes de transición. Además, en la Sección 5.1 se presentaron los fenómenos de magnetización reversa (MR) y reorientación de espín (SR). Por lo que se considera que la introducción dada en las secciones mencionadas son suficiente para abordar este capítulo.

6.2. Síntesis e identificación de las fases

La familia de complejos $R[Fe_{0,5}Co_{0,5}(CN)_6] \cdot nH_2O$ ($R = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy$ y Tb) fue sintetizada mediante el método de co-precipitación. Este método consiste en la mezcla directa de soluciones acuosas de hexacianoferrato de potasio $K_3[Fe(CN)_6]$, hexacianocobaltato de potasio $K_3[Co(CN)_6]$ y $R(NO_3)_3$ en cantidades estequiométricas. Las soluciones fueron calentadas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas con agitación continua. El precipitado amarillo obtenido se separó del sobrenadante por filtración, se lavó con agua milli-Q y alcohol etílico con el objetivo de eliminar el nitrato de potasio remanente en el precipitado y por último se almacenó en un desecador durante varios días en presencia de sílica gel.

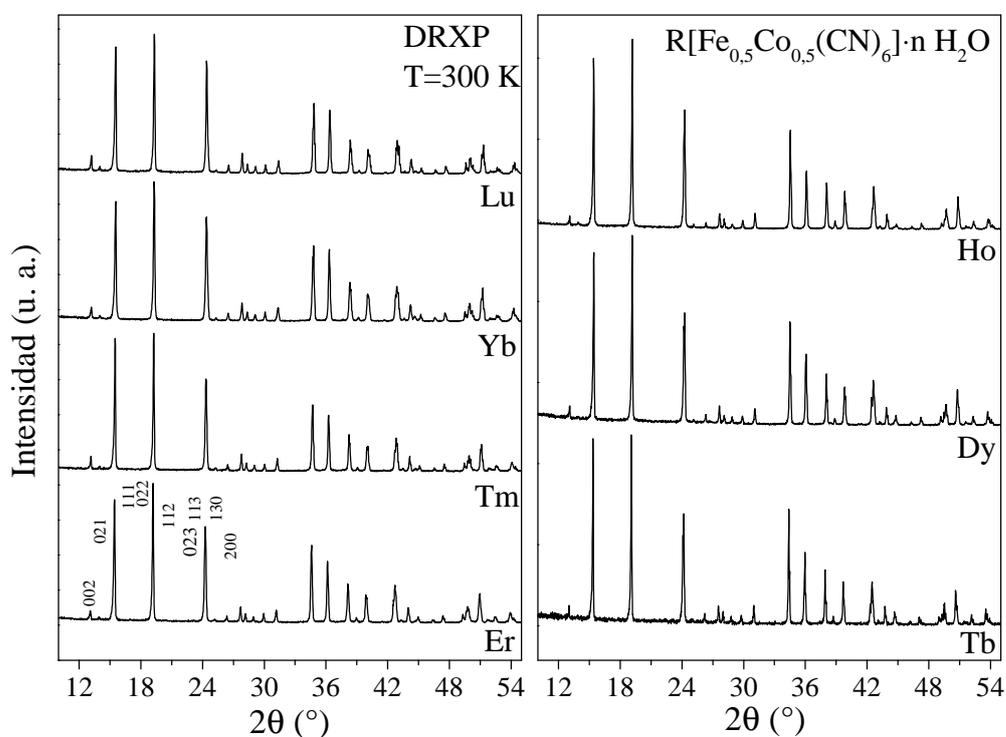


Figura 6.1: Patrones de DRXP de los complejos $R[Fe_{0,5}Co_{0,5}(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

En la Figura 6.1 se muestran los patrones de DRXP de todos los complejos sintetizados de fórmula $R[Fe_{0,5}Co_{0,5}(CN)_6] \cdot nH_2O$ ($R = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy$ y Tb). Todos ellos muestran una gran similitud, con reflexiones nítidas y bien definidas, denotando una alta cristalinidad. No se detectaron impurezas en ninguno de ellos y todas las reflexiones pudieron ser indexadas con una celda unidad ortorrómbica en el grupo espacial $Cmcm$ (#63).

Se estudiaron térmicamente los complejos sintetizados utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 que realiza simultáneamente análisis termogravimétricos (TGA) y térmicos diferenciales (DTA). Tales mediciones se realizaron utilizando como gas reactivo aire a un flujo de 75 mL/min , empleando α -alúmina como material de referencia con un barrido de temperatura desde 25 a 800

$^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A todos los complejos sintetizados se les realizaron experimentos TGA-DTA. En la Figura 6.2 se exhiben las curvas TGA-DTA para el compuesto $\text{Er}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que se consideró representativo para toda la familia de compuestos ya que se encontró una alta similitud en sus perfiles termogravimétricos.

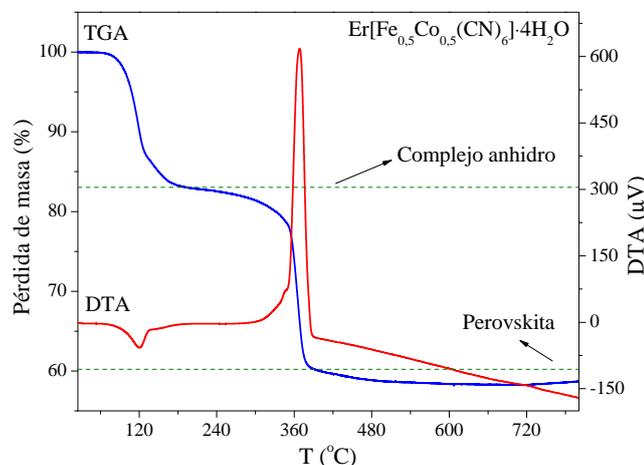


Figura 6.2: Curvas TGA y DTA para el compuesto $\text{Er}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ medido desde 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de rampa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de aire de $75\text{ mL}/\text{min}$.

En la curva DTA se observan 2 picos. El primero de ellos aparece a $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una disminución de masa real de $16,88\%$ (representado con la línea punteada superior). Este es un proceso endotérmico atribuible a la deshidratación del complejo, con el porcentaje de pérdida de masa real en muy buen acuerdo con el valor teórico calculado para la pérdida de cuatro moléculas de agua ($15,91\%$). El segundo pico se registra a $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ y corresponde a un proceso altamente exotérmico y acompañado de una súbita pérdida de masa. La pérdida de masa evidentemente se debe a la eliminación de los grupos ciano y su señal DTA indica la oxidación de los mismos en presencia de oxígeno. La línea punteada inferior indica la masa final esperada para una conversión del 100% del complejo $\text{Er}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la perovskita $\text{ErFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, sugiriendo que la temperatura para la formación de la perovskita es superior a los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dados estos resultados, se seleccionó el complejo de Tm y se lo trató térmicamente en aire durante 6 horas a diferentes temperaturas, comenzando por $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y aumentando la misma en intervalos de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 6.3 se muestran los patrones de DRXP obtenidos luego de estos tratamientos.

En el tratamiento realizado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ un pico bastante intenso es observado a $\sim 29^{\circ}$ que se corresponde con la reflexión más intensa de la fase impureza Tm_2O_3 . Cuando la muestra fue sometida a temperaturas mayores, la intensidad de esta reflexión fue disminuyendo, indicando una reducción en la impureza remanente, alcanzándose la intensidad más pequeña en el tratamiento a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en el posterior tratamiento a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ se alcanzaron resultados similares e igualmente sucedió en tratamientos a temperaturas mayores).

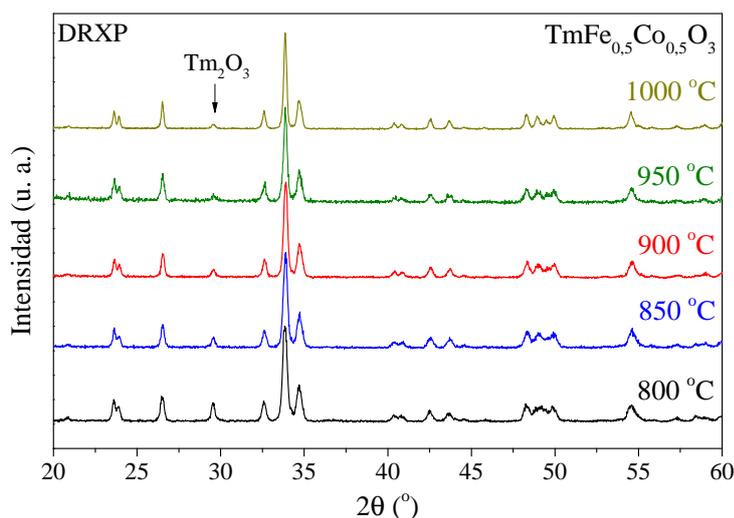


Figura 6.3: Patrones de DRXP obtenidos luego de los tratamientos térmicos realizados a 800, 850, 900, 950 y 1000 °C en aire durante 6 horas al complejo de Tm.

A partir de estos resultados, se decidió realizar un tratamiento a todos los complejos de la serie a 950 °C en aire durante 6 horas, con una velocidad de subida y de bajada de la temperatura de 5 °C/min. En los tratamientos realizados en las muestras con $R=\text{Tm}$, Er, Ho, Dy y Tb la cantidad de impureza R_2O_3 fue inferior al 2,5 % (ver Tabla 6.1), considerando la pureza obtenida suficientemente buena para los análisis posteriores, ya que la misma no mejoró en tratamientos a temperaturas más altas. En el caso de las muestras con $R=\text{Yb}$ y Lu los resultados fueron algo diferentes. En la primera de ellas, fue necesario realizar dos tratamientos sucesivos a 950 °C, con mortereado intermedio, en aire durante 6 horas para poder obtener un rendimiento aceptable del 96 % (el 4 % restante correspondía a Yb_2O_3). En el caso de la muestra de Lu, el porcentaje máximo obtenido de fase perovskita fue de un 87 % (ver Tabla 6.1), bastante lejos de los ~96 % aceptados para considerar una síntesis exitosa. En ambas muestras se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas mayores a los 1000 °C, pero en ambas se observó un crecimiento del porcentaje de la impureza R_2O_3 en el producto. Los patrones de DRXP de los compuestos $R\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($R=\text{Lu}$, Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb) se muestran en la Figura 6.4. Estos son característicos de estructuras tipo perovskita y muestran reflexiones nítidas y bien definidas, denotando una alta cristalinidad. En todos ellos se detectó una pequeña cantidad de la impureza R_2O_3 , salvo en la muestra con Lu que fue bastante mayor (el porcentaje de esta fase para cada caso se muestra en la Tabla 6.1). Todas las reflexiones correspondientes a la fase perovskita pudieron ser indexadas con una celda unidad ortorrómbica en el grupo espacial $Pbnm$ (#62), sin picos adicionales que puedan indicar la presencia de superestructura o alejamiento de la simetría mencionada.

A pesar de no haber podido obtener una muestra de $\text{LuFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ con una pureza aceptable, la misma fue considerada en los posteriores análisis estructurales realizados a partir de los datos

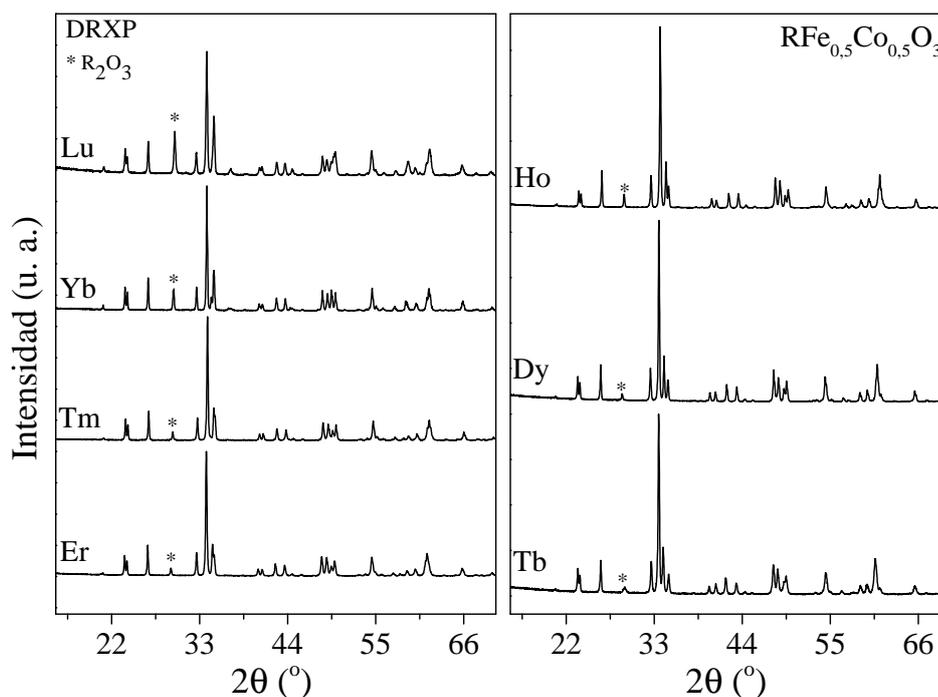


Figura 6.4: Patrones de DRXP de las perovskitas $R\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$.

de DRXP y de DNP, ya que los mismos pueden ser de gran utilidad a la hora de entender la razón de la inestabilidad de esta muestra en particular.

6.3. Refinamiento de la estructura cristalina

El refinamiento de las estructuras cristalinas fue realizado mediante el método de Rietveld [45] utilizando el programa Fullprof [44], ajustando el perfil de los picos con una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt.

En este caso, como los complejos precursores sintetizados $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($R=\text{Lu}$, Yb , Tm , Er , Ho , Dy y Tb) no habían sido informados previamente en bibliografía y los mismos poseen una muy buena cristalinidad (ver Figura 6.1) se realizó un análisis estructural de los mismos mediante los datos de DRXP. Las estructuras fueron refinadas en el grupo espacial anteriormente nombrado $Cmcm$, utilizando como modelo estructural de partida el del $\text{Er}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [141]. En esta estructura, los cationes Er^{3+} están colocados en los sitios cristalográficos $4c$ $(0, y, 1/4)$, los cationes Fe^{3+} en los sitios $4a$ $(0, 0, 0)$, los átomos C(1) y N(1) en los sitios $16h$ (x, x, y, z) , los átomos C(2), N(2) y O(1) en los sitios $8f$ $(0, y, z)$ y los átomos O(2) en los sitios $8g$ $(x, y, 1/4)$. En el refinamiento realizado en los complejos $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se colocaron tanto los cationes Fe^{3+} como los cationes Co^{3+} en los sitios $4a$, dividiendo la ocupación del sitio en partes iguales. Los refinamientos con el método de Rietveld realizados para los complejos mostraron una muy buena correlación entre los patrones experimentales y los teóricos, descartando la presencia

de impurezas.

De los refinamientos realizados se obtuvo que el catión lantánido presenta un número de coordinación de 8 (6 nitrógenos y 2 oxígenos) y los metales de transición un número de coordinación de 6 (todos carbonos). En la Figura 6.5 se muestran distintas perspectivas de la estructura cristalográfica de los complejos $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, donde pueden observarse los poliedros de coordinación tanto de los iones lantánidos como de los metales de transición y los enlaces que conectan unos con otros.

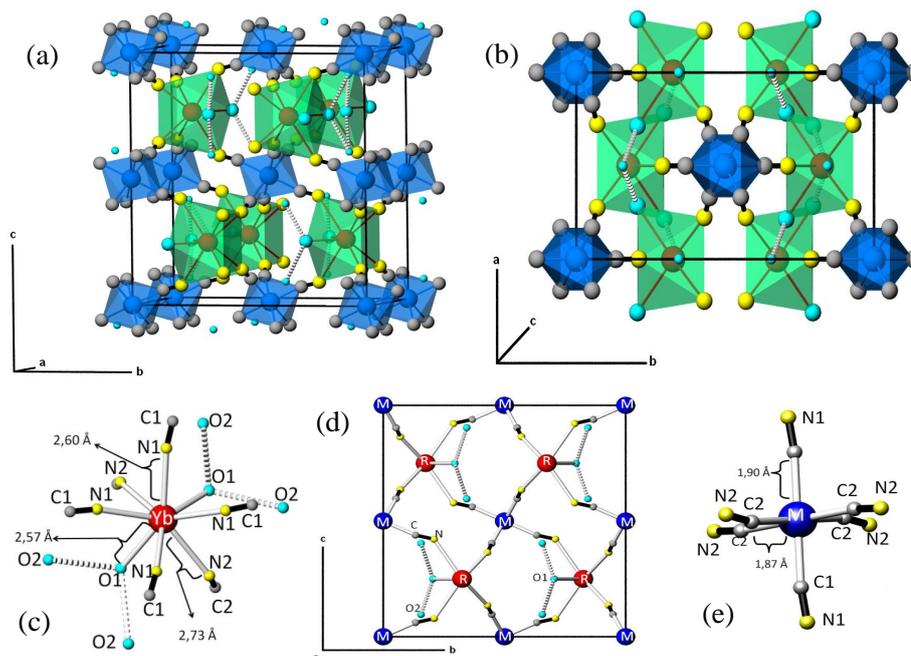


Figura 6.5: Diferentes perspectivas de la estructura cristalográfica de los complejos sintetizados $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El O(2) (que forma parte de una molécula de agua) no se encuentra a distancia de enlace de ninguno de los cationes. El átomo más cercano es el O(1) (la técnica de DRXP no nos permite determinar la posición de los protones H^+ debido a su muy baja amplitud de *scattering* de rayos X). Si bien el O(1) y el O(2) no pueden formar enlaces entre sí, se empleó una línea de puntos para representar el puente hidrógeno que establecen sus moléculas de agua (ver Figura 6.5).

Inicialmente, las estructuras cristalinas de los compuestos $R\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ con estructura de perovskita fueron refinadas de los datos de DRXP medidos a temperatura ambiente. Las estructuras fueron refinadas en el grupo espacial anteriormente nombrado $Pbnm$, utilizando como modelo estructural de partida el del YFeO_3 [108]. En esta estructura, los cationes Y^{3+} y los aniones $\text{O}^{2-}(1)$ están colocados en los sitios cristalográficos $4c$ ($x, y, 1/4$), los cationes Fe^{3+} en el sitio $4b$ ($0, 1/2, 0$) y los aniones $\text{O}^{2-}(2)$ en el sitio $8d$ (x, y, z). En los refinamientos realizados en las muestras $R\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ se colocaron tanto los cationes Fe^{3+} como los cationes Co^{3+} en

los sitios $4b$, dividiendo la ocupación del sitio en partes iguales. En la Figura 6.6 se muestra el patrón de DRXP refinado para la muestra de Dy, como un ejemplo del buen acuerdo obtenido entre el patrón medido y el calculado con el modelo anteriormente descrito. La impureza minoritaria R_2O_3 fue incluida en los refinamientos y el porcentaje obtenido de tal fase en los mismos se muestra en la Tabla 6.1. De estos refinamientos se determinaron de manera muy precisa los parámetros de red de los compuestos y en el recuadro de la Figura 6.6 se muestra la evolución de los mismos en función del radio iónico del catión R^{3+} , utilizando los valores de los radios dados en la tabla de Shannon para el cation coordinado por ocho oxígenos [73]. Un claro efecto de tamaño es observado en la estructura desde la muestra de Tm a la de Tb, ya que el volumen de la celda unidad aumentan regularmente con el radio del catión lantánido, manteniendo el mismo grupo espacial $Pbnm$. Pero esta tendencia esperada para la variación del volumen en función del radio iónico no se cumple en las muestras de Yb y Lu, en las que se observa un marcado aumento del volumen cuando el radio iónico del lantánido disminuye, manteniendo también el mismo grupo espacial $Pbnm$.

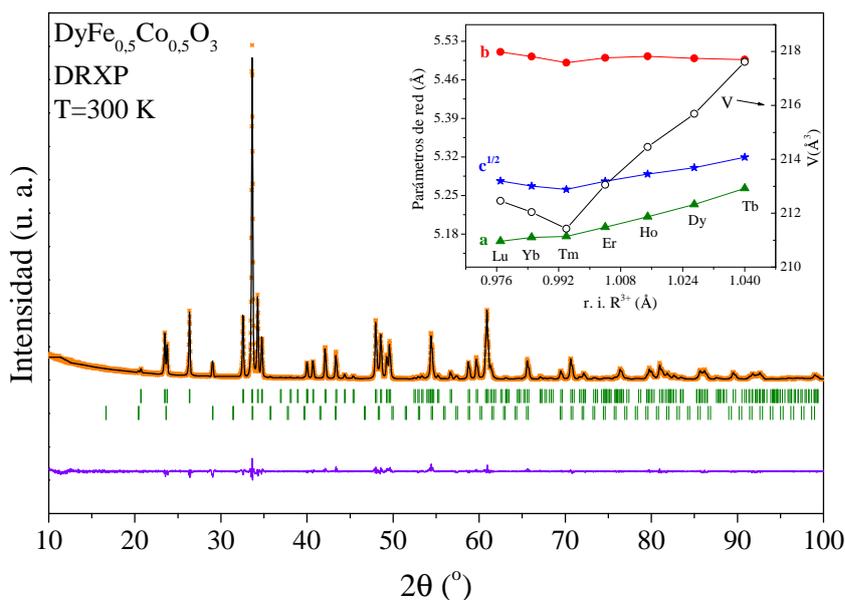


Figura 6.6: Patrón de DRXP refinado para la muestra $DyFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$. Se muestra el patrón experimental (cruces anaranjadas), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DRXP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica incluida en el refinamiento. Recuadro: variación de los parámetros de red y el volumen con el radio iónico de la tierra rara para la serie de compuestos $RFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$.

A los compuestos $RFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ con $R=Lu, Yb, Tm, Er, Ho$ y Tb se les realizaron experimentos de difracción de neutrones de polvos de alta resolución a tres temperaturas diferentes (300 K, 1,5 K y alguna temperatura intermedia seleccionada) y al compuesto con $R=Dy$ sólo se le realizó la medición a 300 K. Además, a algunos compuestos de la serie se les midieron patrones

de menor calidad a algunas otras temperaturas intermedias. Tales patrones fueron colectados en el instrumento HRPT ($\lambda = 1,49214(2) \text{ \AA}$) del Instituto Paul Scherrer ubicado en Villigen, Suiza. Entre las motivaciones encontradas para realizar tales experimentos se pueden mencionar, en primera instancia, el hecho de estudiar los factores estructurales que causan la llamativa respuesta del volumen con el radio iónico del lantánido en las muestras con Yb y Lu y luego, estudiar en detalle la estructura cristalina y magnética en función de la temperatura de todos los compuestos de la serie. Además, como se mencionó anteriormente, el refinamiento de las ocupaciones de Fe/Co en el mismo sitio cristalográfico es imposible de realizar mediante DRXP, debido a que las amplitudes de *scattering* de rayos X del Fe^{3+} y del Co^{3+} son muy parecidos. Esto no ocurre con la amplitud de *scattering* de neutrones, las cuales difieren significativamente (0,945 fm para el Fe y 0,249 fm para el Co).

| Composición Refinada | R_2O_3 [%] Obtenido del refinamiento | R_2O_3 [%] Obtenido de la vacancia de R | Vacancia de R [%] | Vacancia de O [%] |
|---|---|--|----------------------|----------------------|
| $Tb_{0,989}Fe_{0,499}Co_{0,501}O_{2,979}$ | 2,05 | 0,39 | 1,10 | 0,70 |
| $Dy_{0,989}Fe_{0,488}Co_{0,512}O_{2,991}$ | 2,10 | 0,39 | 1,10 | 0,30 |
| $Ho_{0,989}Fe_{0,499}Co_{0,501}O_{2,985}$ | 2,56 | 0,39 | 1,10 | 0,50 |
| $Er_{0,992}Fe_{0,496}Co_{0,503}O_{2,991}$ | 2,12 | 0,30 | 0,80 | 0,30 |
| $Tm_{0,982}Fe_{0,495}Co_{0,504}O_{2,990}$ | 2,20 | 0,63 | 1,80 | 0,33 |
| $Yb_{0,978}Fe_{0,510}Co_{0,490}O_{2,973}$ | 4,02 | 0,77 | 2,20 | 0,90 |
| $Lu_{0,912}Fe_{0,590}Co_{0,410}O_{2,920}$ | 13,50 | 3,14 | 8,80 | 2,22 |

Tabla 6.1: Composición refinada, porcentaje de impureza, porcentaje de fase R_2O_3 obtenido a partir de la vacancia de R, vacancia de R y de O de los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$.

Se seleccionaron los patrones de DNP medidos a 300 K para estudiar las estructuras cristalinas de los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$. En la Figura 6.7 se muestran, como un ejemplo, los muy buenos acuerdos alcanzados entre los patrones de DNP experimentales y teóricos en los compuestos de Tm, Er y Ho. Un acuerdo similar fue alcanzado para las demás muestras de la serie. En la Tabla 6.2 se detallan los parámetros de red, las posiciones atómicas, las ocupaciones, los parámetros de desplazamiento y los factores de discrepancia obtenidos del refinamiento con el método de Rietveld de los patrones de DNP de las muestras $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ medidos a 300 K. Por otra lado, en la Tabla 6.1 se pueden observar las fórmulas químicas refinadas obtenidas para cada compuesto, el porcentaje de impureza R_2O_3 obtenido de los refinamientos, el porcentaje de fase R_2O_3 calculado de la cantidad de vacancia de R^{3+} en cada muestra (que sería la cantidad de esta fase que se segrega de la muestra) y el porcentaje de vacancias de los iones lantánidos y oxígenos obtenidos de los refinamientos. Como puede observarse en la Tabla 6.1, los refinamientos arrojaron resultados algo diferentes a los esperados al iniciar la síntesis, al menos en lo que respecta a la estequiometría de los compuestos sintetizados.

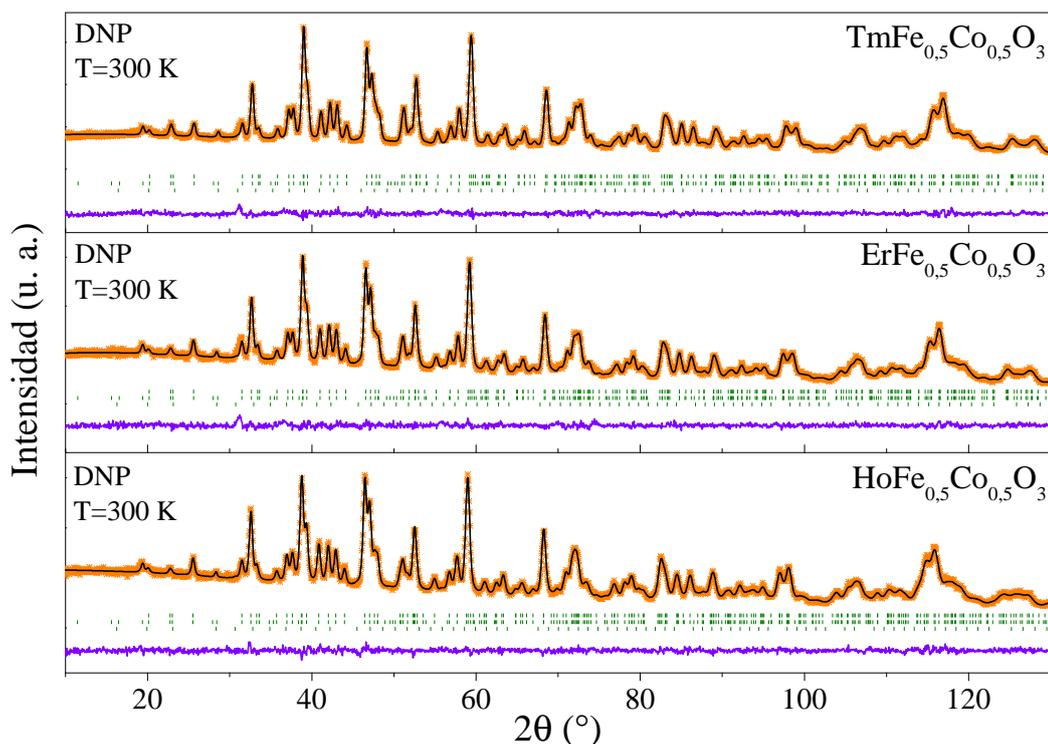


Figura 6.7: Patrones de DNP medidos a 300 K refinados para las muestra $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Tm}$, Er y Ho). Se muestran los patrones experimentales (cruces anaranjadas), los patrones calculados (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea violeta) luego del refinamiento Rietveld de los datos de DNP. Las barras verticales verdes corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas y magnéticas incluidas en el refinamiento.

Considerando el sitio del Fe y el Co en la estructura de los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, en la Tabla 6.1 puede observarse que la relación 50 % Fe/50 % Co planteada para la síntesis se mantuvo relativamente para los compuestos con $\text{R}=\text{Yb}$, Tm , Er , Ho , Dy y Tb , sólo detectándose una pequeña cantidad extra de Co en casi todos los compuestos de este conjunto, salvo para el caso del compuesto con Yb que se detectó una pequeña cantidad extra de Fe. Por otro lado, la relación obtenida para la muestra de Lu fue algo diferente, detectándose una relación $\sim 60\%$ Fe/40 % Co. Tal vez, esta pueda ser una de las causas de la variación anómala observada en el recuadro de la Figura 6.6 (en el volumen de la celda unidad *vs* el radio iónico del lantánido) en las muestras de Yb y Lu, ya que son las únicas de la serie en las que hay mas contenido del catión más grande Fe^{3+} ($\langle r_{HS}^{Fe^{3+}} \rangle = 0,645\text{ \AA}$) [73] en el sitio octaédrico de la perovskita ($\langle r_{LS}^{Co^{3+}} \rangle = 0,545\text{ \AA}$, $\langle r_{IS}^{Co^{3+}} \rangle = 0,560\text{ \AA}$, $\langle r_{HS}^{Co^{3+}} \rangle = 0,610\text{ \AA}$) [109]. Otro factor que puede contribuir a esta variación anómala del volumen en las muestras de Yb y Lu es que son las dos muestras en la serie que poseen mayor vacancia de oxígeno, lo que permite un acomodamiento menos compacto de los iones que componen el material.

Del análisis de los otros sitios cristalográficos de la estructura, se obtuvo que los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ son vacantes tanto en el catión lantánido como en los oxígenos (ver Tabla 6.1).

| R^{3+} | Lu | Yb | Tm | Er | Ho | Dy | Tb |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| T [K] | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| a [Å] | 5,1643(4) | 5,1737(3) | 5,1755(3) | 5,1922(5) | 5,2111(5) | 5,2334(3) | 5,2630(4) |
| b [Å] | 5,5071(5) | 5,5058(2) | 5,4907(2) | 5,4500(4) | 5,5025(2) | 5,4986(4) | 5,4965(3) |
| c [Å] | 7,4586(3) | 7,4492(5) | 7,4399(2) | 7,4609(3) | 7,4792(4) | 7,4956(4) | 7,5226(5) |
| V [Å ³] | 212,13(4) | 212,20(6) | 211,42(4) | 213,05(6) | 214,46(6) | 215,70(5) | 217,61(7) |
| <i>R 4c (x, y, 1/4)</i> | | | | | | | |
| x | 0,5221(8) | 0,5192(2) | 0,5185(5) | 0,5170(5) | 0,5168(4) | 0,5152(3) | 0,5141(3) |
| y | 0,5733(5) | 0,5717(8) | 0,5710(3) | 0,5693(3) | 0,5681(3) | 0,5656(2) | 0,5630(2) |
| B [Å ²] | 0,49(2) | 0,68(3) | 0,76(3) | 0,91(3) | 0,80(4) | 0,80(3) | 0,59(4) |
| Ocup. [%] | 91,2 | 95,5 | 98,2 | 99,2 | 98,8 | 98,8 | 98,8 |
| <i>(Fe, Co) 4b (0, 1/2, 0)</i> | | | | | | | |
| B [Å ²] | 0,31(7) | 0,54(4) | 0,53(4) | 0,65(4) | 0,58(3) | 0,54(3) | 0,49(4) |
| Ocup. [%] | 59,0/41,0 | 51,0/49,0 | 49,6/50,4 | 49,6/50,4 | 50,0/50,0 | 48,8/51,2 | 50,0/50,0 |
| <i>O1 4c (x, y, 1/4)</i> | | | | | | | |
| x | 0,3823(8) | 0,3911(2) | 0,3939(5) | 0,3970(5) | 0,3980(5) | 0,4036(8) | 0,40454(4) |
| y | -0,0446(7) | -0,0412(2) | -0,0360(5) | -0,0353(5) | -0,0343(4) | -0,0325(7) | -0,0285(3) |
| B [Å ²] | 0,34(6) | 0,72(4) | 0,87(4) | 0,87(4) | 0,95(5) | 0,87(5) | 0,72(3) |
| Ocup. [%] | 92,0 | 97,2 | 99,0 | 99,2 | 98,5 | 99,2 | 98,0 |
| <i>O2 8d (x, y, z)</i> | | | | | | | |
| x | 0,6908(5) | 0,6895(2) | 0,6915(3) | 0,6913(3) | 0,6938(3) | 0,6923(5) | 0,6970(2) |
| y | 0,3063(5) | 0,3058(2) | 0,3040(4) | 0,3040(4) | 0,3030(4) | 0,3038(6) | 0,3005(2) |
| z | 0,0572(3) | 0,0571(1) | 0,0553(2) | 0,0537(2) | 0,0528(2) | 0,0510(6) | 0,0491(2) |
| B [Å ²] | 0,74(4) | 0,74(3) | 0,90(3) | 1,04(3) | 0,97(4) | 1,06(4) | 0,82(3) |
| Ocup. [%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| χ^2 | 3,75 | 4,38 | 2,10 | 1,38 | 1,27 | 1,65 | 1,28 |
| R_p [%] | 6,82 | 2,98 | 3,52 | 3,17 | 2,95 | 12,10 | 2,76 |
| R_{wp} [%] | 9,40 | 3,88 | 5,10 | 4,04 | 3,77 | 3,45 | 3,51 |
| R_{esp} [%] | 4,86 | 1,86 | 3,52 | 3,44 | 3,34 | 2,68 | 3,10 |
| R_{Bragg} [%] | 4,60 | 1,39 | 1,67 | 1,58 | 1,36 | 1,84 | 1,31 |
| R_{Mag} [%] | 13,90 | 9,77 | 3,26 | 3,39 | 9,20 | 9,40 | 9,30 |

Tabla 6.2: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de DNP medidos a 300 K con el método de Rietveld de los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$.

Si bien en todos los casos la vacancia de R^{3+} es mayor que la de oxígeno (en especial para los compuestos de Lu e Yb), como una simplificación aceptable se considera que el estado de oxidación del Fe y el Co es 3+. Por otro lado, teniendo en cuenta la vacancia del catión lantánido, se calculó el porcentaje total segregado como R_2O_3 en cada muestra y se lo comparó con el porcentaje de esta fase presente en la muestra (obtenida del refinamiento). De este análisis se encontró que el porcentaje de R_2O_3 presente en la muestra supera en todos los casos al calculado a partir de la vacancia de R en un factor 4 o 5 (ver Tabla 6.1). Esto último indica que si bien los compuestos sintetizados segregan una dada cantidad de catión lantánido (como R_2O_3)

para formar la estequiometría termodinámicamente más estable, hay una porción extra de R_2O_3 detectado, lo que sugiere la presencia de la correspondiente cantidad de Fe y Co segregada como impureza para mantener la estequiometría. En este caso, no se han detectado ni en los patrones de DRXP ni en los de DNP las impurezas correspondientes al Fe y/o al Co. Esto podría deberse a que son muy pequeñas para ser detectadas por estas técnicas o las fases formadas no llegan a tener una cristalinidad suficiente. En este aspecto, el estudio de las propiedades magnéticas en esta familia de compuestos puede llegar a darnos alguna información extra en el caso de que tales impurezas presenten algún ordenamiento magnético.

Como se puede observar en la Figura 6.7, hay tres conjuntos de reflexiones de Bragg (barras verticales verdes) en los patrones de DNP. El primer conjunto de reflexiones de Bragg corresponde a la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$ de los compuestos $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, el segundo a las reflexiones correspondientes a la fase impureza R_2O_3 y el tercer conjunto se corresponde con la celda magnética de la fase principal. Esto quiere decir que a temperatura ambiente, ya se alcanza un orden magnético de largo alcance en estos compuestos, observándose en los patrones de DNP pequeñas reflexiones magnéticas. El magnetismo y las estructuras magnéticas de estos materiales serán discutidos en las secciones siguientes.

6.4. Caracterización magnética

Las curvas de susceptibilidad magnética ZFC-FC para todos los miembros de la serie fueron medidas en el intervalo de temperaturas de 4 a 320 K con un campo magnético aplicado de 100 Oe. En la Figura 6.8 se muestran estas curvas para los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ con $R=Tm, Er, Ho, Dy$ y Tb . Como puede observarse, el comportamiento magnético de estos compuestos es altamente dependiente del catión R^{3+} . En estas curvas se observa el comienzo del orden magnético a temperaturas entre los 240 y 275 K, dependiendo del catión R^{3+} considerado. A esta temperatura de orden la llamaremos T_{N1} y está relacionada con el ordenamiento AFM de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición. La misma tiene una dependencia creciente con el aumento del tamaño del catión R^{3+} . En todas las muestras el aumento de la magnetización por debajo de T_{N1} denota la aparición de una componente FM, que proviene del “*canting*” que presentan los momentos magnéticos de los metales de transición ordenados de forma AFM (WFM) debido a la interacción de intercambio anti-simétrica de DM [111] (ver Figura 6.8). Por otro lado, la diferencia observada entre las curvas ZFC-FC evidencia que hay algún tipo de frustración magnética en esta componente FM.

A su vez, los cationes R^{3+} también presentan un momento magnético (a excepción del Lu^{3+}) y tal sub-red magnética se puede acoplar con la sub-red los metales de transición. Como se mencionó anteriormente, la orientación de los momentos de la tierra rara con respecto a los de

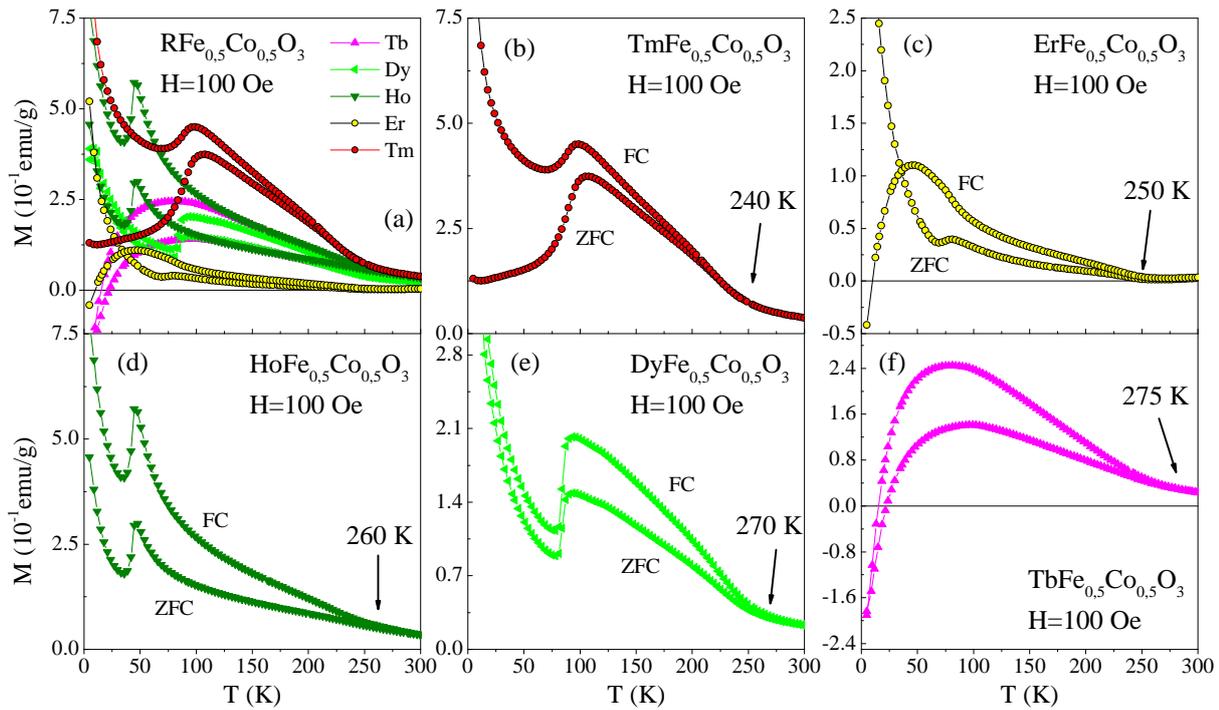


Figura 6.8: Curvas ZFC-FC medidas a un campo de 100 Oe para las muestras $RFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ con $R=Tm$, Er, Ho, Dy y Tb.

los metales de transición depende de la naturaleza del campo magnético efectivo en el sitio de la tierra rara [74]. Este acople entre las dos sub-redes magnéticas es el responsable de la variabilidad y complejidad de los fenómenos observados en las curvas de susceptibilidad ZFC-FC por debajo de T_{N1} .

En el caso de la muestra $TmFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (ver Figura 6.8b), las curvas ZFC-FC se separan a $T_{N1} \sim 240$ K. Luego, al disminuir la temperatura, la magnetización aumenta alcanzando un máximo a ~ 100 K y, por debajo de los ~ 50 K, la magnetización en la curva FC muestra un marcado aumento, mientras que la de la curva ZFC disminuye.

En la Figura 6.8c se muestra la curva ZFC-FC del compuesto $ErFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$. En este caso, la separación entre estas dos curvas se da a $T_{N1} \sim 250$ K, observándose un máximo de la magnetización FC a ~ 45 K y luego la misma disminuye hasta alcanzar valores negativos a temperaturas por debajo de $T_{comp.} = 10$ K. En la curva ZFC se observa un máximo de la magnetización a ~ 80 K y por debajo de esta temperatura, la magnetización muestra un marcado aumento.

En el caso del compuesto $HoFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (ver Figura 6.8d), la temperatura de separación entre las curvas ZFC-FC es $T_{N1} \sim 260$ K y luego, tanto la magnetización ZFC como la FC presentan un máximo a los 50 K. Por debajo de los ~ 26 K la magnetización en ambas curvas muestra un marcado aumento.

En la muestra $DyFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (ver Figura 6.8e) T_{N1} es ~ 270 K y ambas curvas presentan

un máximo de la magnetización a los ~ 100 K, luego esta disminuye hasta los 75 K y vuelve a aumentar por debajo de esta temperatura.

Las curvas ZFC-FC del compuesto $\text{TbFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (ver Figura 6.8f) se separan a $T_{N1} \sim 275$ K, mostrando un aumento progresivo de la magnetización hasta ~ 50 K, donde comienza a disminuir alcanzando valores negativos por debajo de $T_{comp.} \sim 20$ K.

En la Figura 6.9 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura medidas a 5 kOe y en el intervalo de temperaturas de 5 a 900 K para los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (R=Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb).

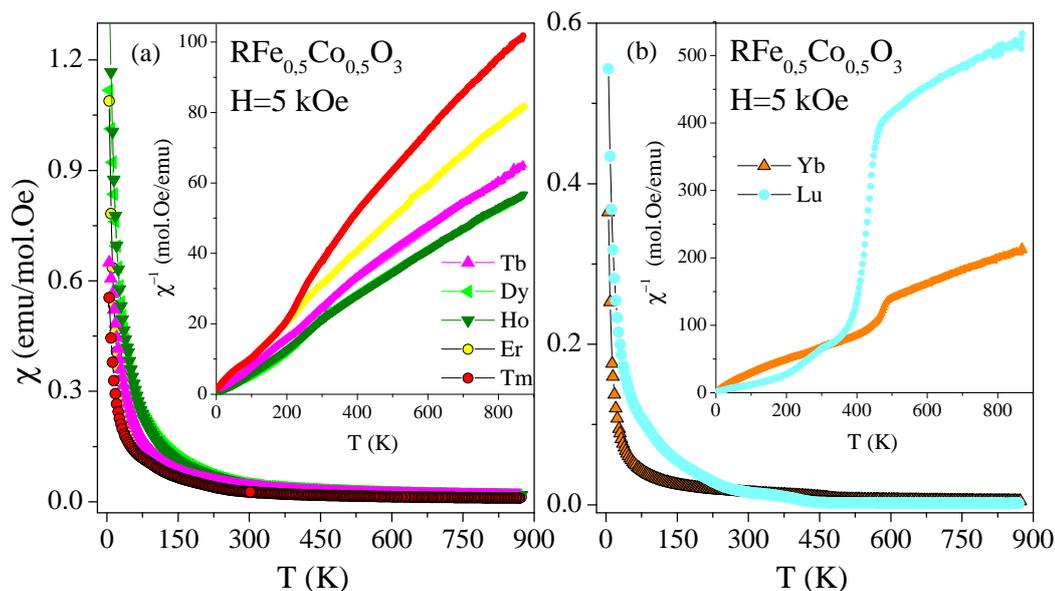


Figura 6.9: Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas en el intervalo de 5 a 900 K con un campo magnético aplicado de 5 kOe de las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Recuadros: inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Se dividió la figura en dos partes, en la Figura 6.9a se presentan las curvas para los compuestos con R=Tm, Er, Ho, Dy y Tb y en la Figura 6.9b las correspondientes a los compuestos con R=Lu e Yb. Además, en los recuadros de ambas figuras se grafica la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. En todas las curvas se observa un característico comportamiento PM, en especial en aquellos compuestos con tierras raras con electrones desapareados, observándose valores mayores de magnetización en las muestras de la Figura 6.9a, debido al importante paramagnetismo presentado por los cationes Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} . En el recuadro de la Figura 6.9a se pueden observar claramente los cambios en la inversa de la susceptibilidad magnética a las temperaturas de orden AFM T_{N1} mostradas en la Figura 6.8. Por encima de estas temperaturas, en estas muestras no se observa un comportamiento perfectamente lineal, que pueda ser ajustado con la Ley de Curie-Weiss. Tal ausencia de la linealidad puede estar relacionada con la excitación térmica del Co^{3+} en estado LS a los estados

paramagnéticos IS o HS. A pesar de esto, tanto en la Figura 6.9a, como en su recuadro, no se observan transiciones magnéticas a temperaturas mayores a T_{N1} que puedan indicar la presencia de alguna impureza magnética que se ordene a estas temperaturas. Ahora si miramos las curvas de los compuestos con Lu e Yb mostradas en la Figura 6.9b, claramente se observa una transición magnética a temperaturas cercanas a los 500 K para la muestra de Lu y cercanas a los 400 K para la muestra de Lu (esto se observa claramente en el recuadro de la figura). Si se presta atención a la Figura 6.8 podrá notarse que las curvas ZFC-FC medidas a 100 Oe correspondientes a estos dos compuestos no han sido incluidas. Esto se debe a que en ambas muestras no se observó una divergencia entre las curvas ZFC-FC en el intervalo de temperaturas analizado, lo que resulta llamativo dado el comportamiento de los otros compuestos de la serie. Ahora si analizamos la temperatura de orden de la transición magnética observada únicamente en estas dos muestra entre los 400 y los 500 K, esta es cercana a la temperatura de orden de los compuestos con estructura de granate $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [142, 143]. Se considera que la información proporcionada por estas curvas de magnetización es suficiente como para suponer que en estas dos muestras sintetizadas hay presente una dada cantidad de un granate de estequiometría $\text{R}_3(\text{Fe}/\text{Co})_5\text{O}_{12}$ que domina las propiedades magnéticas de las mismas. Por esto, es necesario mirar más en detalle lo que ocurre con la magnetización de estas dos muestras en la cercanía de las T_{N1} de las otras 5 muestras analizadas, con el objetivo de estimar de alguna forma el comienzo del orden magnético de la fase perovskita $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

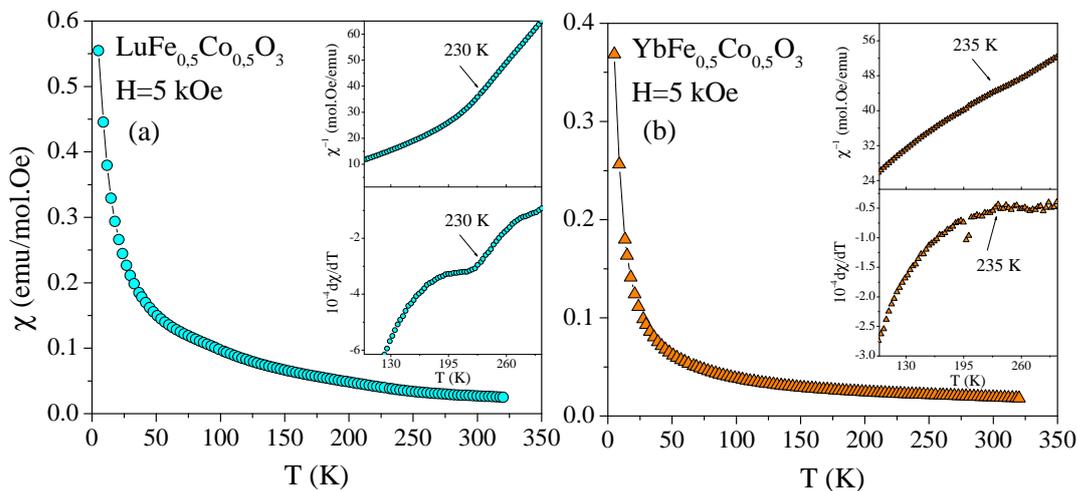


Figura 6.10: Curvas M vs T medidas a 5 kOe de las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu}$ (a) e Yb (b)). En los recuadros se muestran la inversa de la susceptibilidad vs temperatura y la derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura.

En la Figura 6.10 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura medidas a 5 kOe en el intervalo de 5 a 300 K para los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu}$ e Yb). Con el objetivo de estimar la T_{N1} en estos dos compuestos, se realizaron diferentes

gráficas que permitan visualizar pequeñas variaciones en la susceptibilidad magnética. Entre ellas se realizó la derivada de estas curvas en el intervalo de temperaturas de 100 a 300 K y la inversa de la susceptibilidad magnética *vs* temperatura. En el caso del compuesto de Lu, en ambas curvas se encontró una transición magnética a ~ 230 K (ver recuadros Figura 6.10a). En el caso del compuesto de Yb, fue algo más complicado estimar T_{N1} , pero observando los recuadros de la Figura 6.10b se puede postular que el orden magnético comienza a ~ 235 K. Es importante aclarar que las temperaturas de orden magnético propuestas para estas dos muestras no son concluyentes, debido a que la impureza magnética presente en las mismas enmascara de alguna forma el magnetismo de la fase perovskita.

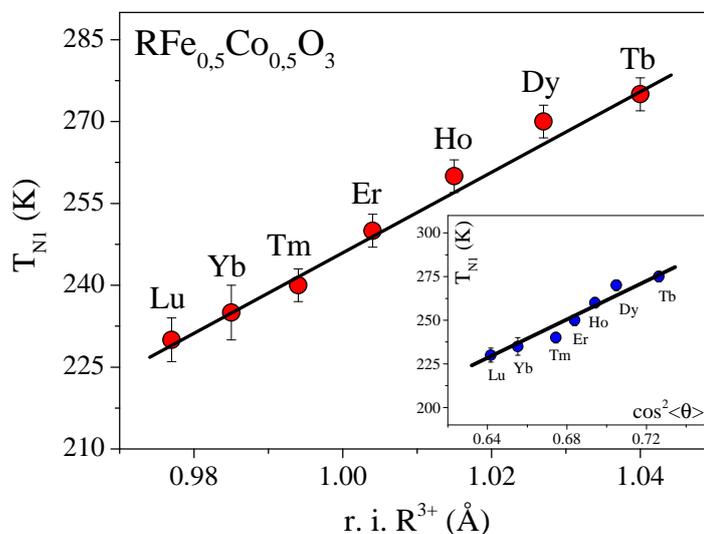


Figura 6.11: T_{N1} en función del radio iónico de la tierra rara para los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$. Recuadro: T_{N1} *vs* el $\cos^2\langle\theta\rangle$.

La dependencia de T_{N1} con el radio iónico del catión lantánido se muestra en la Figura 6.11. En esta figura se observa un aumento suave y progresivo de T_{N1} cuando aumenta el tamaño del catión R^{3+} , indicando la influencia del tamaño del catión R^{3+} en las propiedades magnéticas de los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$. Vale recordar que T_{N1} está relacionada con el ordenamiento AFM de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición, pero una disminución en el radio iónico de la tierra rara provoca un aumento del giro de los octaedros que forman los metales de transición (MO_6 donde $M=Fe$ y Co) junto con la disminución de los ángulos de enlace M-O-M. De acuerdo con la ley de Goodenough-Kanamori [144, 145], la interacción de super-intercambio $M^{3+}-O-M^{3+}$ es máxima cuando el ángulo entre los lóbulos de los orbitales d de los iones magnéticos mediados por oxígeno es 180° y se hace más débil cuando el ángulo disminuye. Por lo tanto, la magnitud de la interacción de super-intercambio AFM depende fuertemente del ángulo de enlace M-O-M. Los dos ángulos de super-intercambio en la estructura de los compuestos analizados, M-O1-M (θ_1) y M-O2-M (θ_2), disminuyen gradualmente con la disminución del

tamaño de R^{3+} y, por lo tanto, la T_{N1} de los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ también lo hace. En el recuadro de la Figura 6.11 se muestra la dependencia de T_{N1} con el $\cos^2 \langle \theta \rangle$, donde $\langle \theta \rangle$ es un promedio pesado de los dos ángulos teniendo en cuenta las ocupaciones de cada oxígeno (O1 y O2) en la estructura cristalina de los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Esta dependencia de T_{N1} con el ángulo M-O-M ha sido observada previamente en compuestos relacionados, como RNiO_3 [146], RFeO_3 [140], RCrO_3 [74], R_2NiMnO_6 [147], entre otros.

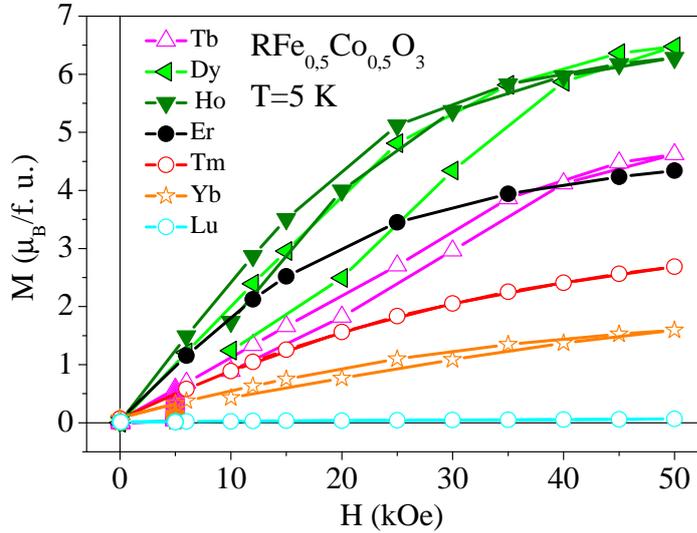


Figura 6.12: Cuadrante de las curvas M vs H de las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

En la Figura 6.12 se muestra un cuadrante de las curvas de magnetización en función del campo magnético para los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm , Yb y Lu). Las curvas fueron medidas a 5 K en el intervalo de 0 a 50 kOe. El comportamiento observado en estos compuestos se puede dividir entre aquellos que poseen tierras raras con momento magnético diferente de cero (Yb , Tm , Er , Ho , Dy y Tb) y aquel que posee tierra rara no magnética (Lu). Para el primer conjunto, un característico comportamiento WFM fue observado y la magnetización alcanzada a ± 50 kOe fue bastante mayor que la alcanzada para la muestra de Lu . Por otro lado, en la muestra de Lu se observa un comportamiento lineal característico de un ordenamiento AFM.

6.5. Determinación de la estructura magnética

La estructura magnética de los compuestos $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ fue determinada de los datos de DNP medidos a 2 K. En la Figura 6.13 se muestra, como un ejemplo representativo para la serie analizada, una comparación entre los patrones de DNP refinados colectados a 2, 70 y 300 K para el compuesto $\text{TmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. En ellos puede observarse claramente el aumento de las intensidades de las reflexiones de Bragg magnéticas permitidas para el grupo espacial $Pbnm$ (101), (210) y (121), junto con la prohibida (011) cuando disminuye la temperatura. En el recuadro de esta

figura puede observarse, que las reflexiones magnéticas a bajo ángulo están presentes, con una intensidad muy baja, incluso en el patrón medido a 300 K. Esto mismo fue observado en todos los compuestos de la serie e indica que a 300 K ya ha sido alcanzado un orden magnético de largo alcance. Ahora si recordamos las temperaturas de orden magnético de esta serie de compuestos obtenidas de las mediciones magnéticas (T_{N1}), notamos que están en el intervalo de 230 a 275 K, algo por debajo de los 300 K. Una explicación para estas pequeñas reflexiones magnéticas observadas en esta serie de compuestos en los patrones medidos a 300 K es que las mismas provienen de la interacción magnética de pequeñas regiones ricas en Fe, donde la interacción de super-intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ es dominante. Esto ocurre debido a la distribución al azar de los cationes Fe^{3+} y Co^{3+} en el sitio $4b$ de la perovskita, en la que, sin haber segregación química aparente, aparecen pequeñas regiones ricas en Fe y otros ricos en Co, en una matriz de $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$. Esto mismo ha sido observado en los compuestos relacionados presentados en los Capítulos 4 y 5 de esta tesis doctoral y en bibliografía en el compuesto relacionado $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [26].

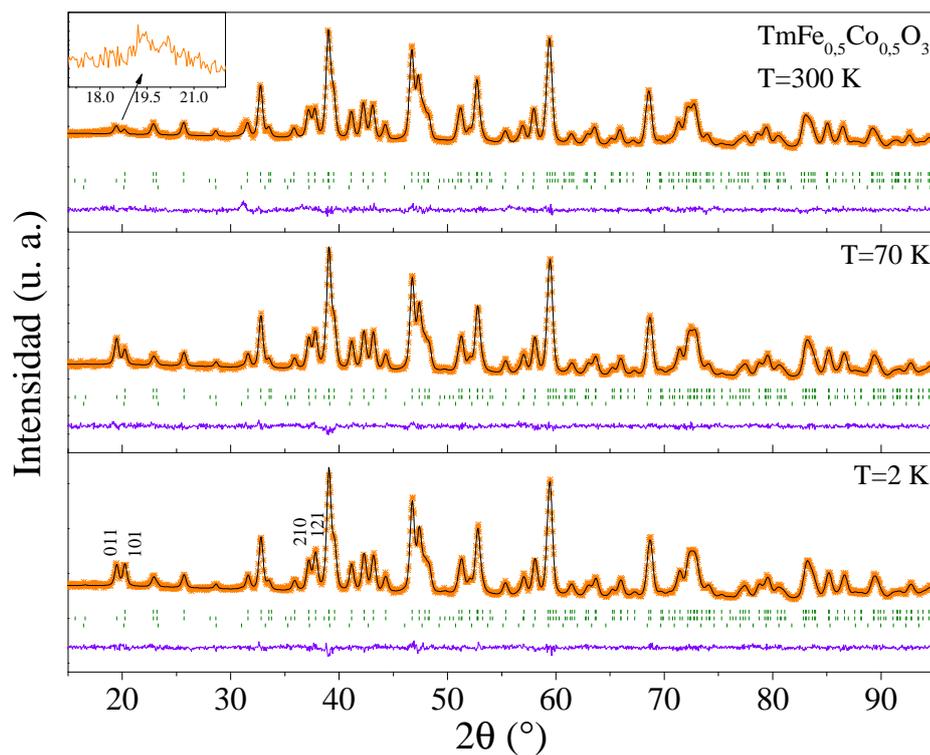


Figura 6.13: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) a 2, 70 y 300 K para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares de la fase principal, el segundo a la fase impureza Tm_2O_3 y el tercero a la fase magnética. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental. Recuadro: ampliación de la región de bajos ángulos del patrón medido a 300 K.

Para el caso de las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ con $\text{R}=\text{Lu}$ e Yb , los patrones de DNP fueron modelados utilizando la representación irreducible de Bertaut $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ en todo el intervalo

de temperaturas analizado. En la muestra de Lu, los únicos iones magnéticos presentes son los iones de transición, distribuidos al azar en el sitio cristalográfico $4b$ y en la muestra de Yb, se suman a estos los cationes magnéticos Yb^{3+} , el menos magnético entre los considerados. En la celda magnética obtenida, los momentos están orientados principalmente en un arreglo AFM tipo G a lo largo de la dirección del eje x , con una pequeña componente orientada en un arreglo AFM tipo A en la dirección del eje y , presentando un “canting” a lo largo de la dirección del eje z . En estas muestras no se observó reorientación de espín, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de las medidas magnéticas. En la Tabla 6.3 se resumen las componentes del momento magnético obtenidas de los refinamientos realizados en los patrones de DNP medidos a 300 y 2 K para las muestras analizadas.

| R | Lu | | Yb | | Tm | | Er | | Ho | | Dy | | Tb | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|------------|------------|
| T [K] | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 |
| Repres. Irred. Fe/Co | Γ_4 | Γ_4 | Γ_4 | Γ_4 | Γ_4 | Γ_2 | Γ_4 | Γ_2 | Γ_4 | Γ_2 | Γ_4 | --- | Γ_4 | Γ_4 |
| M_x | 1,77(4) | 2,54(3) | 1,03(3) | 1,90(2) | 0,96(4) | 0,49(5) | 0,98(4) | 0 | 0,98(4) | 0,19(5) | 1,06(7) | --- | 0,76(4) | 1,43(5) |
| M_y | 0 | 0 | 0,20(6) | 0,20(6) | 0 | 0,32(6) | 0 | 0,51(9) | 0 | 0,95(5) | 0 | --- | 0 | 0 |
| M_z | 1,25(7) | 1,13(8) | 0 | 0 | 0,60(8) | 1,86(2) | 0,51(5) | 1,91(5) | 0,37(5) | 1,11(7) | 0,37(3) | --- | 0 | 0 |
| Repres. Irred. R | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | Γ_5 | --- | Γ_5 | --- | --- | --- | Γ_8 |
| M_x | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,095(9) | --- | 0,095(9) | --- | --- | --- | 0,802(8) |
| M_y | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0,755(8) | --- | 1,497(8) | --- | --- | --- | 0 |
| M_z | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0 | --- | 0 | --- | --- | --- | 0 |

Tabla 6.3: Componentes M_x , M_y y M_z del momento magnético obtenidas del refinamiento de los datos de DNP medidos a 2 y 300 K para las muestras $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$.

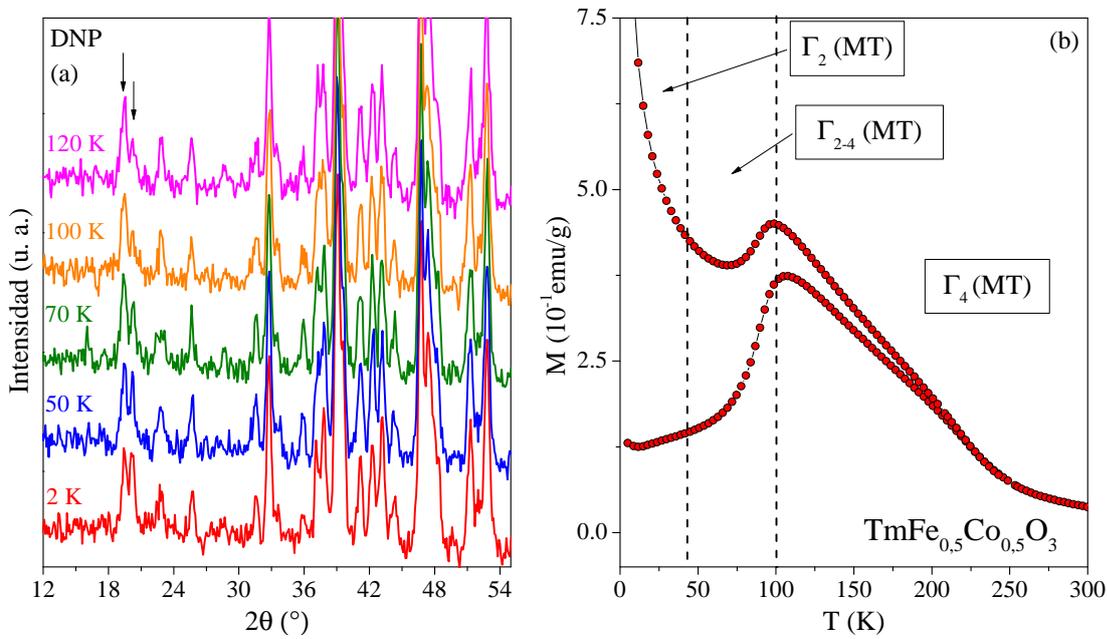


Figura 6.14: a) Patrones de DNP medidos a diferentes temperaturas de la muestra $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. b) ZFC-FC de la muestra $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ donde se resaltan las regiones en las que se utilizaron las diferentes representaciones irreducibles para el refinamiento de la celda magnética.

Para el caso del compuesto $\text{TmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, tanto en la Figura 6.13 como en la Figura 6.14a puede observarse la variación en la relación de intensidades de las reflexiones (011) y (101) cuando la temperatura es modificada. En el patrón de DNP colectado a 2 K estas dos reflexiones magnéticas tienen la misma intensidad, pero cuando la temperatura aumenta de 2 a 120 K (ver Figura 6.14a), la intensidad de la reflexión (101) disminuye gradualmente, mientras que la intensidad de la reflexión (011) se mantiene relativamente constante. Esta observación se condice con el máximo observado a ~ 100 K en las medidas de magnetización *vs* temperatura (ver Figura 6.14b) y se la asocia con una transición de reorientación de espín de la sub-red de los metales de transición. Del refinamiento de la celda magnética se obtuvo que la reorientación de espín que ocurre cuando disminuye la temperatura sigue la secuencia $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT} \implies \Gamma_{2-4}(G_{x,z} A_y-C_y F_{z,x})^{MT} \implies \Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT}$, que lleva al sistema desde la configuración $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ con el arreglo AFM tipo *G* paralelo al eje *x* a la configuración $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ con el arreglo AFM tipo *G* paralelo al eje *z*. La transición ocurre en el intervalo de temperaturas de ~ 100 a ~ 50 K, donde los momentos magnéticos principalmente orientados en una configuración AFM tipo *G* comienzan a rotar del eje *a* al eje *c*, permaneciendo en el plano (a,c).

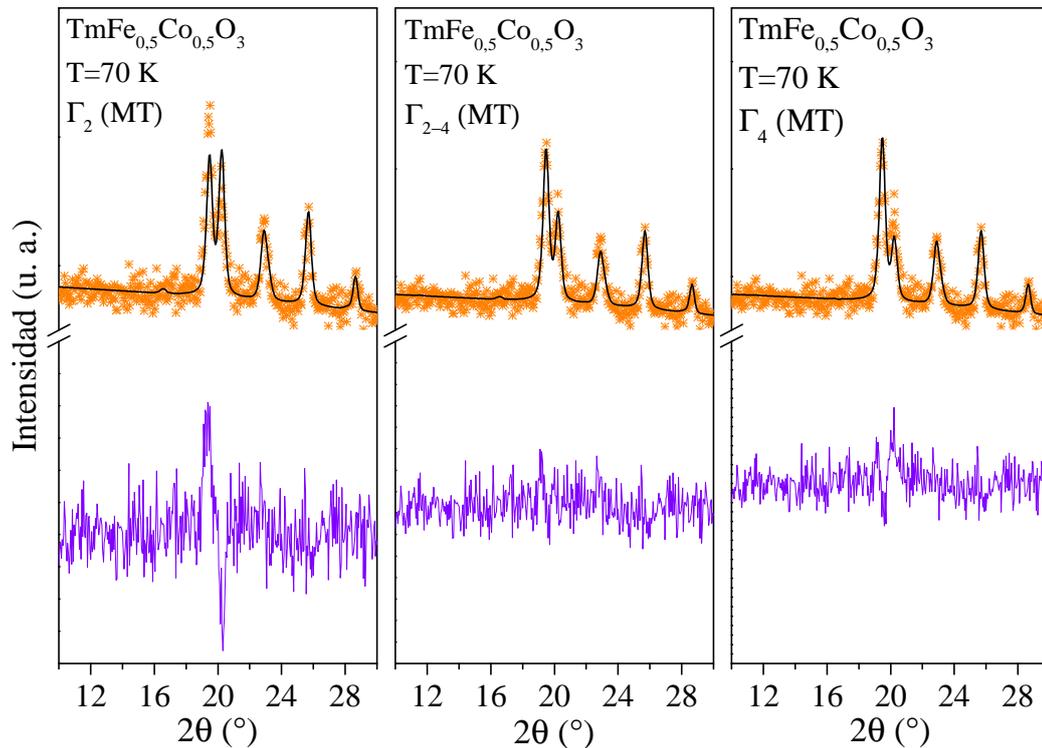


Figura 6.15: Vista ampliada de la región de bajos ángulos de los refinamientos realizados en los patrones de DNP medidos a 70 K para $\text{TmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ utilizando diferentes representaciones irreducibles.

En la Figura 6.15 se muestra una comparación entre los diferentes refinamientos realizados en el patrón de DNP medido a 70 K. En esta figura puede observarse que el mejor acuerdo

entre el patrón teórico y el experimental se alcanza con una combinación de las representaciones irreducibles Γ_2 y Γ_4 , lo que indica que a esta temperatura la transición de espín ya comenzó pero aún no llegó a completarse. Esta observación está de acuerdo con la complementariedad entre la información obtenida de la evolución térmica de la estructura magnética a partir de los datos de DNP con la obtenida de las medidas magnéticas de la muestra. Vale aclarar que para esta muestra en particular no fue necesario incluir una celda magnética perteneciente a los cationes Tm^{3+} para lograr el excelente modelado alcanzado de las reflexiones magnéticas, inclusive en el patrón medido a 2 K.

En la Figura 6.16 se exhiben los patrones de DNP refinados para la muestra $\text{ErFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ medidos a 2, 60 y 300 K.

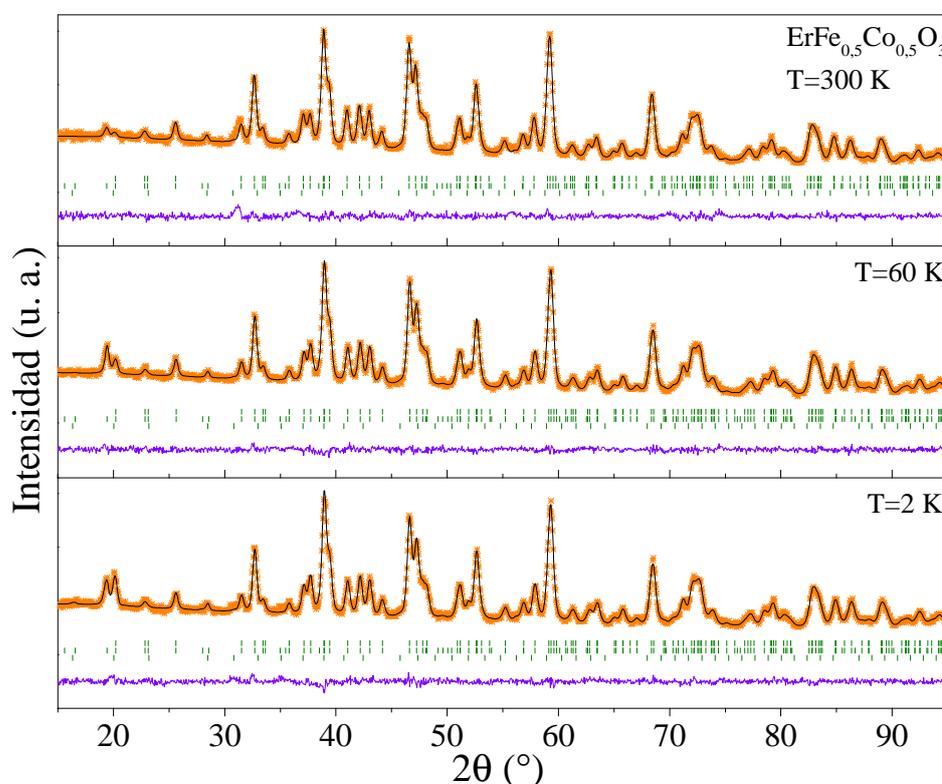


Figura 6.16: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) a 2, 60 y 300 K para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares de la fase principal, el segundo a la fase impureza Er_2O_3 y el tercero a la fase magnética. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

En este compuesto se observó un comportamiento similar al de Tm en lo que respecta a la sub-red de los metales de transición, pero en el comportamiento magnético de la sub-red del lantánido se detectaron diferencias. En el compuesto con Er fue necesario incluir una celda magnética correspondiente a la sub-red del catión lantánido en el refinamiento del patrón medido a 2 K. En la Figura 6.16 se observa claramente la variación en la relación de intensidades de las

reflexiones magnéticas (011) y (101) cuando la temperatura es modificada. En el patrón medido a 2 K, la intensidad de la reflexión (101) es mayor que la correspondiente a la reflexión (011), mientras que lo opuesto ocurre en los patrones a 60 y 300 K.

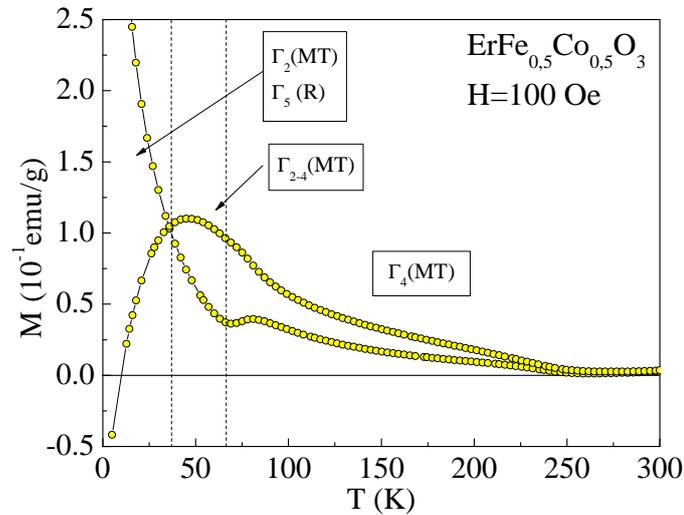


Figura 6.17: Curva ZFC-FC de la muestra $\text{ErFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ donde se resaltan las regiones en las que se utilizaron las diferentes representaciones irreducibles para el refinamiento de la celda magnética.

Como puede observarse en la Figura 6.17, las representaciones irreducibles utilizadas para modelar los patrones de DNP siguen la siguiente secuencia cuando la temperatura disminuye: $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT} \implies \Gamma_{2-4}(G_{x,z} A_y - C_y F_{z,x})^{MT} \implies \Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT} / \Gamma_5(G_x A_y 0)^R$. En el caso de este compuesto sólo se dispone de datos de DNP medidos a 2, 60 y 300 K, por lo que los límites mostrados en la Figura 6.17 son estimados teniendo en cuenta la respuesta magnética de la muestra.

En la Figura 6.18 se muestra una comparación entre los patrones de DNP medidos a 2, 40 y 300 K para el compuesto $\text{HoFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Nuevamente, el comportamiento magnético de la sub-red de los metales de transición es similar al observado para las muestras con Tm y Er. En lo que respecta a la sub-red del lantánido, el comportamiento fue similar al observado en la muestra de Er, pero en este caso, la contribución de la sub-red del lantánido a la celda magnética se manifiesta a temperaturas algo superiores.

Tanto en la Figura 6.18 como en la Figura 6.19a puede notarse la variación en la relación de intensidades entre las reflexiones magnéticas (011) y (101) cuando varía la temperatura. Mirando la Figura 6.19a, claramente la intensidad de la reflexión (101) es mayor a la de la reflexión (011) en los patrones medidos a 2 y 12 K, luego, al aumentar la temperatura la reflexión (101) comienza a disminuir su intensidad y la (011) se mantiene relativamente constante y en el patrón medido a 50 K las dos intensidades se igualan. Al seguir aumentando la temperatura, la intensidad de la reflexión (101) continúa disminuyendo y en los patrones medidos a temperaturas por encima de los ~ 55 K la intensidad de la reflexión (011) supera a la de la reflexión (101). Todas estas

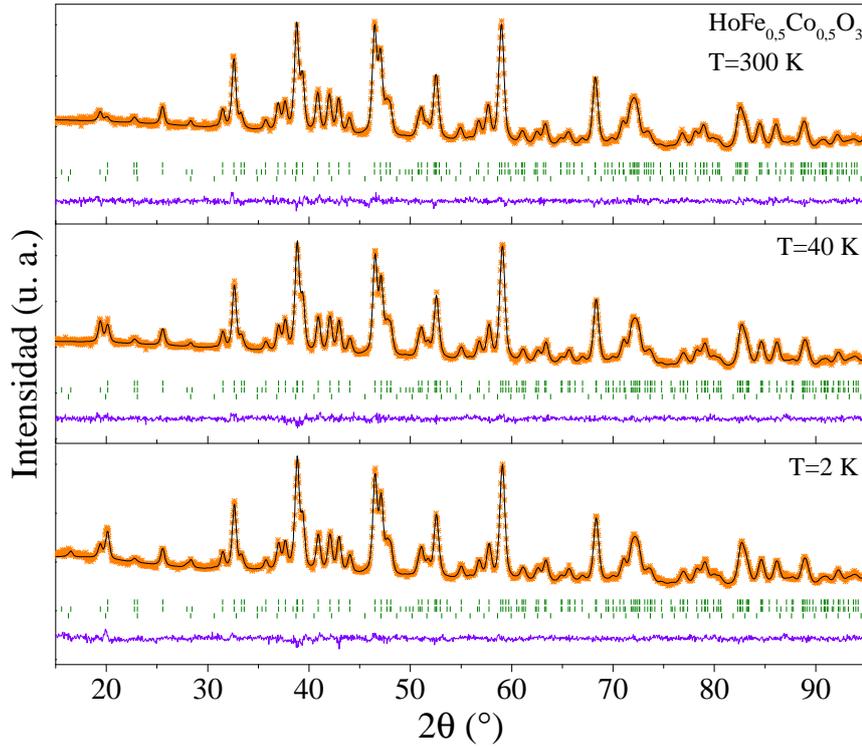


Figura 6.18: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) a 2, 40 y 300 K para $HoFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares de la fase principal, el segundo a la fase impureza Ho_2O_3 y el tercero a la fase magnética. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

variaciones están relacionadas con fenómenos de reorientación de espín y aparición del orden magnético de largo alcance de la sub-red de la tierra rara. Un diagrama que representa las diferentes representaciones irreducibles utilizadas para refinar la celda magnética del compuesto $HoFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 6.19b, superpuesto con la respuesta magnética del compuesto. Las representaciones irreducibles utilizadas para modelar los patrones de DNP cuando la temperatura disminuye siguen la siguiente secuencia: $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT} \implies \Gamma_{2-4}(G_{x,z} A_y - C_y F_{z,x})^{MT} / \Gamma_5(G_x A_y 0)^R \implies \Gamma_2(F_x C_y G_z)^{MT} / \Gamma_5(G_x A_y 0)^R$. Como puede observarse en la Figura 6.19b, la contribución de la sub-red de la tierra rara en la celda magnética se da junto con el comienzo de la reorientación de espín, a ~ 60 K, y esto está en perfecto acuerdo con la respuesta magnética del compuesto.

En el caso del compuesto $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ sólo se dispone de datos de DNP a 300 K, por lo que no fue posible realizar el análisis de la evolución térmica de la estructura magnética. Pero conociendo el comportamiento del compuesto relacionado $HoFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ y comparando las medidas de magnetización *vs* temperatura mostradas en la Figura 6.8d y e se puede esperar un comportamiento similar en la estructura magnética de estos compuestos. Para poder corroborar esta hipótesis son necesarios experimentos de DNP a temperaturas menores de 300 K.

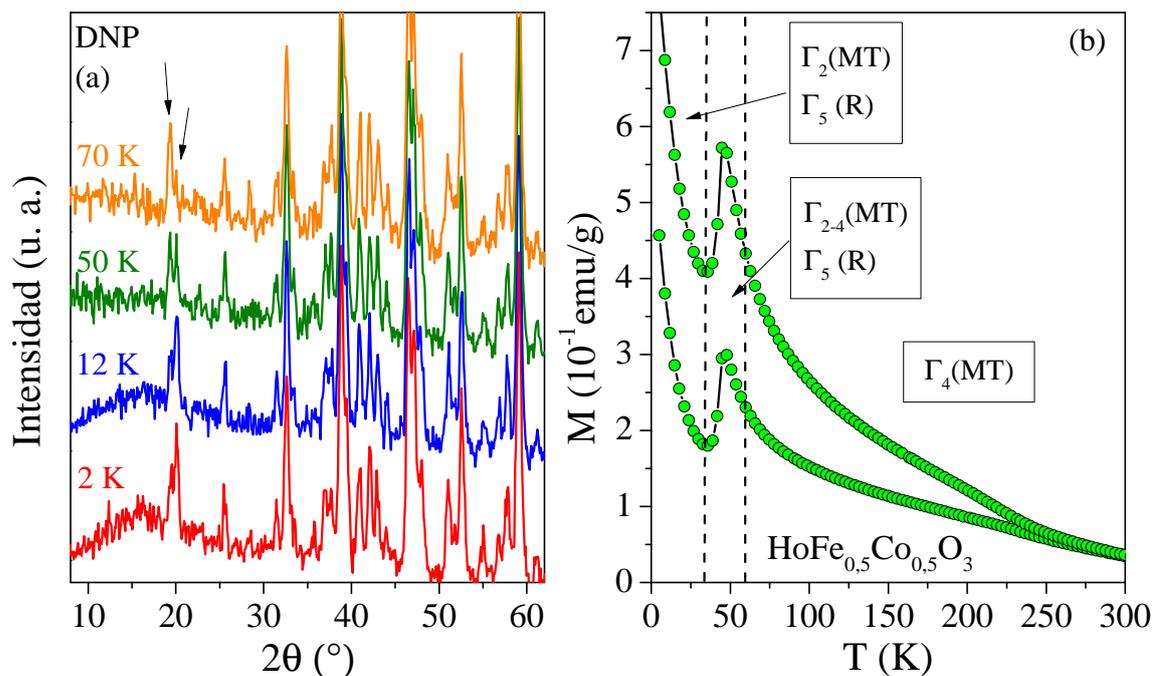


Figura 6.19: a) Patrones de DNP medidos a diferentes temperaturas de la muestra $\text{HoFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. b) ZFC-FC de la muestra $\text{HoFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ donde se resaltan las regiones en las que se utilizaron las diferentes representaciones irreducibles para el refinamiento de la celda magnética.

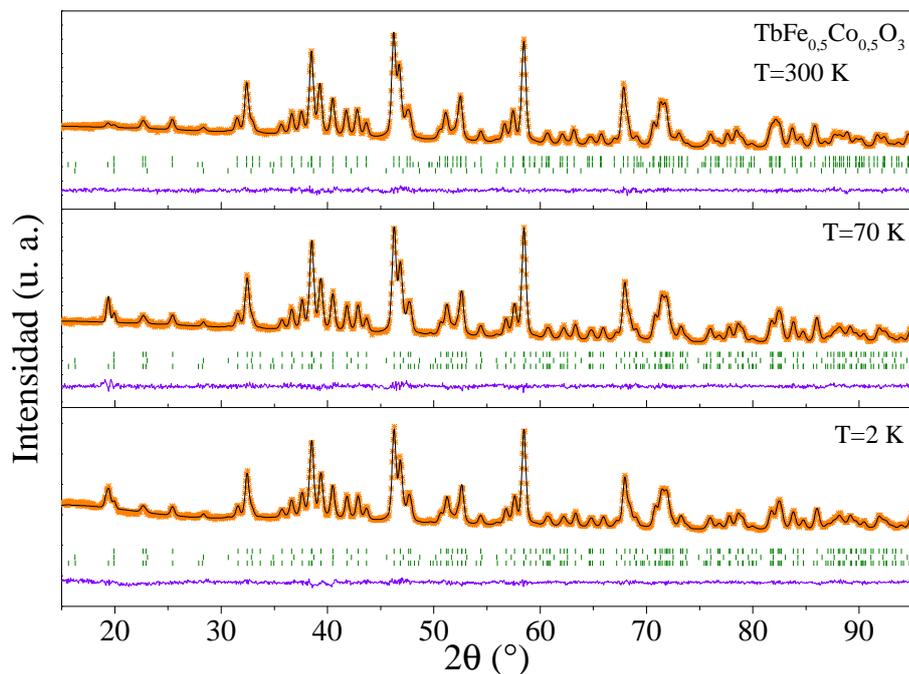


Figura 6.20: Patrones de DNP experimentales (cruces anaranjadas) y calculados (línea negra) a 2, 70 y 300 K para $\text{TbFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. El conjunto superior de reflexiones de Bragg (líneas verticales verdes) corresponden a las reflexiones nucleares de la fase principal, el segundo a la fase impureza Tb_2O_3 y el tercero a la fase magnética. La línea violeta inferior muestra la diferencia entre el patrón teórico y experimental.

En la Figura 6.20 se muestran los patrones de DNP refinados para la muestra $TbFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ medidos a 2, 70 y 300 K. En este compuesto la sub-red de los metales de transición se refinó con una representación $\Gamma_4(G_x A_y F_z)^{MT}$ en todo el intervalo de temperaturas analizado, no observándose reorientación de espín. Por otro lado, la contribución de la sub-red de la tierra rara a la celda magnética fue observada recién en el patrón medido a 2 K y la misma se refinó con una representación $\Gamma_8(A_x G_y 0)^R$.

En la Figura 6.21 se muestra un diagrama de fase que resume las principales características magnéticas de la sub-red de los metales de transición en la serie $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ ($R=Lu, Yb, Tm, Er, Ho$ y Tb).

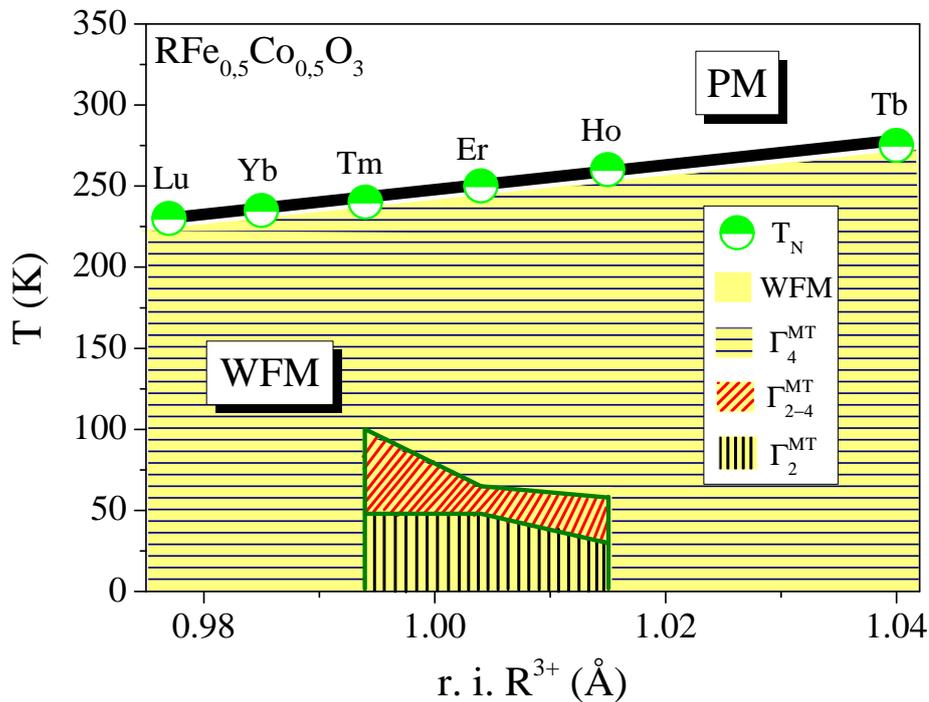


Figura 6.21: Diagrama de fase que resume las principales características magnéticas de la sub-red de los metales de transición en la serie $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ ($R=Lu, Yb, Tm, Er, Ho$ y Tb).

6.6. Caracterización eléctrica y dieléctrica

En la Figura 6.22a se muestra la dependencia de la conductividad eléctrica (σ) con la temperatura para los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ ($R=Yb, Tm, Er, Ho, Dy$ y Tb). En todas las muestras se observa una disminución de la conductividad cuando la temperatura disminuye, lo que se asocia con un comportamiento de tipo semiconductor. Como puede observarse en la Figura 6.22a, la conductividad a 300 K en los compuestos con $R=Yb$ y Tm es un orden de magnitud menor que en los otros compuestos de la serie. A pesar del comportamiento de tipo semiconductor mostrado por los compuestos $RFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ no se obtiene una dependencia lineal $\ln(\sigma)$ con la recíproca de

la temperatura ($1/T$), lo que es esperado para un semiconductor, dónde los portadores de carga son promovidos de una banda de valencia a una banda de conducción mediante un mecanismo de activación térmica de tipo Arrhenius. Al probar otros modelos que expliquen el comportamiento conductivo de esta serie de compuestos se encontró una dependencia lineal de $\ln\sigma$ con $T^{-1/4}$ (ver recuadro de la Figura 6.22a). Esta dependencia con la temperatura corresponde a un mecanismo de conducción que puede asociarse al desorden estructural. Los portadores eléctricos se mueven sobre un potencial variable entre los sitios cationicos (*Variable Range Hopping- VRH*). La fuente de esta distorsión, y por consecuencia del potencial variable a lo largo de los sitios, puede ser debida al desorden mostrado por el Fe y el Co en en el sitio B de la perovskita.

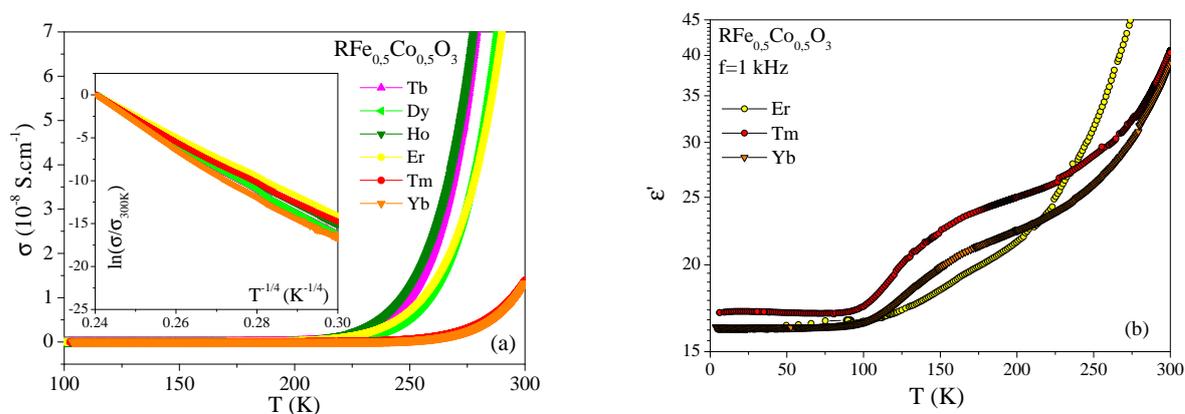


Figura 6.22: a) Conductividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. En el recuadro se grafica el $\ln\sigma$ versus $T^{-1/4}$ mostrando el comportamiento lineal obtenido. b) Componente real ϵ' de la permitividad dieléctrica para las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ medidas a 1 kHz en función de la temperatura. Notar la escala log en el eje y .

La permitividad dieléctrica ϵ' para las muestras $\text{RFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ con $\text{R}=\text{Yb}$, Tm y Er fue medida en función de la temperatura en el intervalo de 4 a 300 K y con una frecuencia de 1 kHz. Estas curvas se muestran en la Figura 6.22b. Tanto en la curva de los compuestos con Yb y Tm se observó una anomalía que comienza a temperaturas cercanas a T_{N1} (~ 240 K). Esta anomalía corresponde a un pico muy ancho en el intervalo de 240 a 100 K. Sin embargo, en la muestra de Er no se observó ninguna anomalía detectable en la ϵ' en el intervalo de temperaturas analizados.

Al compuesto $\text{TmFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ se le realizaron mediciones de corriente piroeléctrica (I_{piro}). Tales experimentos fueron realizados con un campo eléctrico aplicado de $\pm 3,45$ kV/cm durante el enfriado de la muestra, en el intervalo de temperatura de 100 a 300 K y con una velocidad de subida y bajada de la temperatura de 2 K/min. Como se mencionó anteriormente, la piroelectricidad es la propiedad que presentan ciertos materiales que al ser sometidos a cambios en la temperatura experimentan cambios en la polarización eléctrica. La polarización de las muestras puede ser obtenida de la integración de las curvas de I_{piro} en función del tiempo. En la Figu-

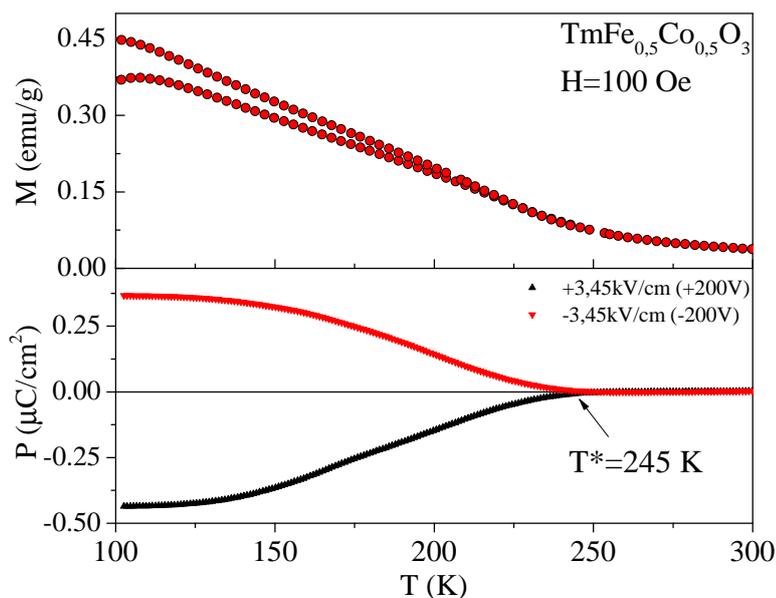


Figura 6.23: Comparación entre la polarización y la magnetización de la muestra $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ en función de la temperatura.

ra 6.23 se muestra una comparación entre la curva de magnetización *vs* temperatura con la curva de polarización *vs* temperatura para el compuesto $\text{TmFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Como puede observarse, la polarización aparece por debajo de $\sim 245 \text{ K}$ y la misma puede ser revertida con la inversión del campo eléctrico aplicado en el enfriado de la muestra. Además, tal polarización aparece a temperaturas muy cercanas a T_{N1} , lo que significa que ambos ordenamientos, magnético y ferroeléctrico, suceden juntos o bien, que el magnetismo es el responsable de la ferroelectricidad presentada por este compuesto. Este fenómeno se observó previamente en el compuesto relacionado $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y los autores atribuyen el origen de la ferroelectricidad al desorden de cationes con espines no equivalentes presentes en el sitio B de la perovskita del compuesto WFM [26]. De cualquier manera, el origen de la ferroelectricidad en esta clase de compuestos es en la actualidad un tema de interés y debate científico.

6.7. Conclusiones

La familia de complejos $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($R = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb) fue sintetizada mediante el método de co-precipitación. Del análisis termogravimétrico se determinó que todos los complejos de la serie poseen cuatro moléculas de agua por fórmula. Se estudió la estructura cristalina de los complejos a partir de los datos de DRXP y se encontró que todos pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Cmcm$ y el catión lantánido presenta un número de coordinación de 8 (6 nitrógenos y 2 oxígenos) y el metal de transición un número de coordinación de 6 (todos carbonos).

De la descomposición térmica en aire y a 950 °C de los complejos $R[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron las nuevas perovskitas $R\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ y Tb). El compuesto $\text{LuFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ no pudo obtenerse con una pureza superior al 87,5 %. Del estudio de la estructura cristalina mediante los datos de DNP se encontró que todas las perovskitas de la serie pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$. En todos los compuestos se detectó vacancia del catión R^{3+} y de oxígeno, aumentando las mismas cuando disminuye el radio iónico del catión R^{3+} . La relación Fe/Co obtenida de los refinamientos fue $\sim 50\%$ Fe/50% Co, excepto para el caso del compuesto con Lu que fue $\sim 60\%$ Fe/40% Co.

Del estudio magnético de la nueva serie de perovskitas sintetizadas se encontró que todos los compuestos de la serie se ordenan antiferromagnéticamente a una temperatura que llamamos T_{N1} y por debajo de esta temperatura presentan un claro comportamiento WFM, debido a un pequeño “*canting*” de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición fuera del eje antiferromagnético. Además, a temperaturas por debajo de T_{N1} ocurren variaciones en las curvas M vs T asociadas con transiciones de reorientación de espín debidas al acople entre los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición y la sub-red de la tierra rara.

Se encontró un aumento suave y progresivo de T_{N1} cuando aumenta el tamaño del catión R^{3+} y se lo relacionó con un aumento en el ángulo M-O-M en la misma dirección, lo que indica un aumento en las interacciones magnética de super-intercambio M^{3+} -O- M^{3+} en aquellos compuestos con ángulos más cercanos a 180° .

El estudio de la estructura magnética en función de la temperatura permitió encontrar una progresiva reorientación de espín desde la representación Γ_4^{MT} a la representación Γ_2^{MT} para la sub-red de los metales de transición en las muestras con $R = \text{Tm}, \text{Er}$ y Ho . En las últimas dos se encontró, además, un orden magnético de largo alcance de la sub-red de R^{3+} a baja temperatura, que fue refinada con un representación Γ_5^R . Estos resultados mostraron un excelente acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura realizadas en estas muestras.

En las muestras con $R = \text{Lu}, \text{Yb}$ y Tb no se observó reorientación de espín, siendo la representación Γ_4^{MT} la utilizada para refinar todos los patrones medidos. En el caso de la muestra de Tb , se encontró, además, un orden magnético de largo alcance de la sub-red de Tb^{3+} a baja temperatura, que fue refinada con un representación Γ_8^R .

De la caracterización eléctrica se encontró que todos los compuestos de la serie son semiconductores, mostrando estos una dependencia con la temperatura de tipo VRH. Se detectaron algunas variaciones en las curvas de ϵ' vs T para las muestras de Yb y Tm . Esta última, además, presenta una polarización remanente por debajo de T_{N1} , lo que podría indicar que el orden magnético es el responsable de la ferroelectricidad exhibida por este compuesto.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

El objetivo central del presente trabajo de tesis fue el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos materiales con potenciales propiedades ferroeléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas (o multiferroicas). El estudio abordado en los materiales sintetizados fue llevado a cabo desde el enfoque de la fisicoquímica de materiales, siendo el trabajo desarrollado altamente interdisciplinario.

Es interesante resaltar que en el grupo de investigación en donde se realizó el trabajo los óxidos tipo perovskitas han sido largamente estudiados, mientras que es la primera vez que se incursiona en el estudio de compuestos pertenecientes a la familia RMn_2O_5 .

En el desarrollo de esta tesis doctoral se diseñaron y sintetizaron una gran cantidad de nuevos materiales, divididos en cuatro sistemas de estudio. Estos cuatro sistemas fueron exhaustivamente estudiados en lo que respecta a estructura cristalina, propiedades magnéticas y estructura magnética. Además, a algunos de los compuestos sintetizados se les estudiaron sus propiedades eléctricas y dieléctricas, encontrando en algunos de ellos la propiedad magnetoeléctrica buscada.

A continuación se detallan las principales conclusiones obtenidas de los estudios realizados en cada familia estructural:

- Familia RCrMnO_5

Los compuestos RCrMnO_5 ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er) fueron sintetizados a presiones de oxígeno moderadas y temperaturas entre 900 y 950 °C. Las condiciones óptimas de síntesis (temperatura, presión de oxígeno y tiempo de tratamiento) fueron encontradas con el fin de obtener una pureza $\geq 97\%$. Aquellos compuestos con R^{3+} de radio iónico más pequeño que el del Er^{3+} no pudieron ser sintetizados con una pureza razonable.

Los nuevos compuestos obtenidos son isoestructurales con sus análogos RMn_2O_5 y un grado importante de desorden antisitio fue encontrado en las tres muestras analizadas mediante los datos de DNP. Se encontró que el valor del radio iónico “ideal” para la obtención de la fase

RCrMnO_5 en la composición nominal 1:1 de Cr/Mn es levemente mayor que el radio iónico del Tb^{3+} . Desafortunadamente, a las muestras con $\text{R}=\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} y Sm^{3+} fue imposible realizarles experimentos de DNP para así, poder obtener la composición experimental y corroborar la composición nominal ($x/y=1$) esperada en estas muestras. Se llevó a cabo una comparación exhaustiva entre la estructura de las muestras RCrMnO_5 con los compuestos isoestructurales RMn_2O_5 y RFeMnO_5 .

Se propuso un modelo de distribución de iones para las muestras RCrMnO_5 utilizando las ocupaciones refinadas obtenidas de los datos de DNP y combinándolas con los resultados obtenidos mediante los cálculos con el modelo de valencia de enlace. El μ_{eff} para las muestras RCrMnO_5 fue muy bien descrito considerando estos modelos de distribución de iones. La temperaturas de Weiss para la sub-red Cr/Mn fueron estimadas en valores cercanos a los -200 K, indicando interacciones predominantes antiferromagnéticas. Prácticamente para todas las muestra fue observado un comportamiento paramagnético en el intervalo de temperaturas analizado. Sólo en la muestra SmCrMnO_5 fue claramente detectada una transición antiferromagnética a $T_N=20$ K en las medidas de susceptibilidad magnética versus temperatura. No se observó orden magnético de largo alcance en los datos de DNP medidos a baja temperatura. Las isotermas de magnetización versus campo magnético muestran que los compuestos con $\text{R}=\text{Er}$, Ho , Tb y Gd presentan una componente ferromagnética débil a baja temperatura que fue asociada con la impureza RCrO_3 .

El desorden antisitio fue también expresado en las propiedades semiconductoras de los compuestos RCrMnO_5 , mostrando éstos una dependencia con la temperatura de tipo VRH. No se observaron transiciones dieléctricas en las medidas de permitividad dieléctrica.

- Familia $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

La familia de complejos $\text{Y}[\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0,3; 0,5; 0,7$ y 1) fue sintetizada mediante el método de co-precipitación. De la descomposición térmica en aire y a 950°C de los mismos se obtuvieron las soluciones sólidas con estructura de perovskita $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Todos los elementos de la serie pertenecen al grupo espacial $Pnma$ y presentan una muy alta pureza de la fase $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

La fórmula química refinada obtenida para los compuestos con $x=0,3; 0,5$ y $0,7$ mostró un excelente acuerdo con la composición nominal planteada inicialmente.

Del análisis de los espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente se observó un orden magnético bien desarrollado sólo en los compuestos con $x=0$ y $0,3$, mientras que en los compuestos con $x=0,5$ y $0,7$ se observó principalmente una componente cuadrupolar paramagnética en forma de doblete. Por otro lado, en el compuesto con $x=0,5$ una muy débil componente magnética fue visualizada.

Se observó una clara disminución de la temperatura de orden magnético de los compuestos con $x=0$; 0,3 y 0,5 a medida que aumenta la cantidad de Co^{3+} . Para el compuesto con $x=1$ se observaron valores de magnetización muy pequeños a temperaturas menores de temperatura ambiente, sugiriendo la posibilidad que el Co^{3+} se encuentre en el estado diamagnético LS ($S=0$). En el caso del compuesto con $x=0,7$ se observó un claro comportamiento paramagnético. El paramagnetismo exhibido por este compuesto se debe a que la concentración de Fe^{3+} ($1-x=0,3$) es muy cercana a los límites de percolación magnético. Sin embargo, un pequeño cambio en la pendiente de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a $T < 170$ K puede indicar que un porcentaje de los iones magnéticos pasan a ordenarse.

En los compuestos con $x=0,7$ y 1 se observó un aumento de la magnetización a alta temperatura. Se relacionó tal aumento con la excitación térmica del Co^{3+} en estado LS a los estados paramagnéticos IS o HS.

En las isotermas de magnetización medidas a 5 K se evidenció que a lo largo de la serie hay una competencia entre el WFM de los cationes Fe^{3+} , que predomina en las muestras ricas en Fe ($x=0$ y 0,3), y la formación de “clusters” SPM que predomina en la muestra con $x=0,7$. En la muestra con $x=0,5$ se postuló un leve predominio de los Fe^{3+} WFM.

Para las tres muestras $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$; 0,5 y 0,7) las estructuras magnéticas fueron modeladas con la representación irreducible $\Gamma_4(\text{A}_x\text{F}_y\text{G}_z)$, en la que los momentos magnéticos están principalmente orientados en un ordenamiento AFM tipo G a lo largo de la dirección z con un pequeño “canting” a lo largo de la dirección y . No se observó reorientación de espín en ninguno de los compuestos analizados.

La dependencia de Δ_6 con la temperatura se analizó con el objetivo de obtener alguna información relacionada con los estados de espín del Co^{3+} , pero desafortunadamente ninguna tendencia clara fue obtenida con respecto a esto. Tal vez esto se deba a que en el intervalo de temperaturas analizado el Co^{3+} se encuentre todavía en el estado LS.

- Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$

Un estudio sistemático de la estructura cristalina y magnética fue realizado a partir de los datos de difracción de neutrones de polvos en la familia estructural $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Lu}$, Yb , Tm , Er , Ho , Dy y Tb).

Del estudio de la estructura cristalina se encontró que todos los compuestos de la serie pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ y presentan una estructura de perovskita simple desordenada. Del refinamiento de las ocupaciones de Fe^{3+} y Cr^{3+} en el mismo sitio cristalográfico a partir de los datos de DNP se obtuvo la fórmula química refinada para cada compuesto, encontrándose un gran acuerdo con la fórmula planteada para la síntesis.

El estudio de la estructura magnética en función de la temperatura permitió encontrar una

progresiva reorientación de espín desde la representación Γ_4^{MT} a la representación Γ_2^{MT} para la sub-red de los metales de transición en las muestras con R=Yb y Tm. En esta última además se encontró un orden magnético de largo alcance de la sub-red de Tm^{3+} por debajo de los 52 K, que fue refinada con una representación Γ_8^R . Estos resultados mostraron un excelente acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética *vs* temperatura realizadas en estas muestras. Además, en la muestra de Tm se observó magnetización reversa por debajo de $T_{Comp.}=25$ K.

En la muestra $\text{LuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ no se observó reorientación de espín, siendo la representación Γ_4^{MT} la utilizada para refinar todos los patrones medidos. Esto es atribuido al diamagnetismo del catión Lu^{3+} . En esta muestra, al igual que para la de Tm, se observó magnetización reversa, pero en este caso por debajo de una $T_{Comp.}=225$ K.

En el caso de la muestra $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ el patrón de DNP medido a 300 K fue refinado con una representación Γ_4^{MT} para la sub-red de los metales de transición y el patrón medido a 4 K fue refinado con una representación Γ_1^{MT} , junto con una representación Γ_1^R para la sub-red del Er^{3+} .

El hecho que las T_{N1} de todas las muestras analizadas estén en el intervalo de 270 a 280 K indica que están determinadas exclusivamente por la sub-red Fe/Cr y que no están influenciadas fuertemente por las modificaciones en los ángulos y las distancias provocadas por el cambio del catión R^{3+} .

Un claro efecto magnetostrictivo se ha observado en las muestras con R=Yb y Tm que está asociado con una expansión térmica negativa.

Un evidente acople magneto-dieléctrico fue observado en la muestra $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ por debajo de la temperatura de reorientación de espín.

■ Familia $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

La familia de complejos $\text{R}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R= Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb) fue sintetizada mediante el método de co-precipitación. Del análisis termogravimétrico se determinó que todos los complejos de la serie poseen cuatro moléculas de agua por fórmula. Se estudió la estructura cristalina de los complejos a partir de los datos de DRXP y se encontró que todos pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Cmcm$ y el catión lantánido presenta un número de coordinación de 8 (6 nitrógenos y 2 oxígenos) y el metal de transición un número de coordinación de 6 (todos carbonos).

De la descomposición térmica en aire y a 950 °C de los complejos $\text{R}[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron las nuevas perovskitas $\text{RFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (R= Yb, Tm, Er, Ho, Dy y Tb). El compuesto $\text{LuFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ no pudo obtenerse con una pureza superior al 87,5 %. Del estudio de la estructura cristalina mediante los datos de DNP se encontró que todas las perovskitas de la serie pertenecen al grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$. En todos los compuestos se detectó vacancia del catión

R^{3+} y de oxígeno, aumentando las mismas cuando disminuye el radio iónico del catión R^{3+} . La relación Fe/Co obtenida de los refinamientos fue $\sim 50\%$ Fe/ 50% Co, excepto para el caso del compuesto con Lu que fue $\sim 60\%$ Fe/ 40% Co.

Del estudio magnético de la nueva serie de perovskitas sintetizadas se encontró que todos los compuestos de la serie se ordenan antiferromagnéticamente a una temperatura que llamamos T_{N1} y por debajo de esta temperatura presentan un claro comportamiento WFM, debido a un pequeño “*canting*” de los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición fuera del eje antiferromagnético. Además, a temperaturas por debajo de T_{N1} ocurren variaciones en las curvas M vs T asociadas con transiciones de reorientación de espín debidas al acople entre los momentos magnéticos de la sub-red de los metales de transición y la sub-red de la tierra rara.

Se encontró un aumento suave y progresivo de T_{N1} cuando aumenta el tamaño del catión R^{3+} y se lo relacionó con un aumento en el ángulo M-O-M en la misma dirección, lo que indica un aumento en las interacciones magnética de super-intercambio M^{3+} -O- M^{3+} en aquellos compuestos con ángulos más cercanos a 180° .

El estudio de la estructura magnética en función de la temperatura permitió encontrar una progresiva reorientación de espín desde la representación Γ_4^{MT} a la representación Γ_2^{MT} para la sub-red de los metales de transición en las muestras con R=Tm, Er y Ho. En las últimas dos se encontró, además, un orden magnético de largo alcance de la sub-red de R^{3+} a baja temperatura, que fue refinada con un representación Γ_5^R . Estos resultados mostraron un excelente acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura realizadas en estas muestras.

En las muestras con R=Lu, Yb y Tb no se observó reorientación de espín, siendo la representación Γ_4^{MT} la utilizada para refinar todos los patrones medidos. En el caso de la muestra de Tb, se encontró, además, un orden magnético de largo alcance de la sub-red de Tb^{3+} a baja temperatura, que fue refinada con un representación Γ_8^R .

De la caracterización eléctrica se encontró que todos los compuestos de la serie son semiconductores, mostrando éstos una dependencia con la temperatura de tipo VRH. Se detectaron algunas variaciones en las curvas de ϵ' vs T para las muestras de Yb y Tm. Esta última, además, presenta una polarización remanente por debajo de T_{N1} , lo que podría indicar que el orden magnético es el responsable de la ferroelectricidad exhibida por este compuesto.

Finalmente, el estudio de todos los compuestos sintetizados ha sido una contribución original a la Fisicoquímica Inorgánica y a la Química de Materiales. Además, los resultados de esta tesis doctoral abren perspectivas interesantes para trabajos futuros, los cuales serán realizados en el grupo de Nuevos Materiales del INFIQC. Entre ellos se encuentran el entendimiento de la aparición de la polarización FE a las temperaturas de orden magnético en el compuesto $TmFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$, el acople MD detectado en la muestra $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ a la temperatura de reorientación de espín, entre otros.

Apéndice A

Estructuras magnéticas

Los diferentes grupos magnéticos asociados con el vector de propagación $k=(0, 0, 0)$ y compatibles con el grupo espacial $Pbnm$ (# 62) fueron tabulados por el científico Bertaut en 1968 [122].

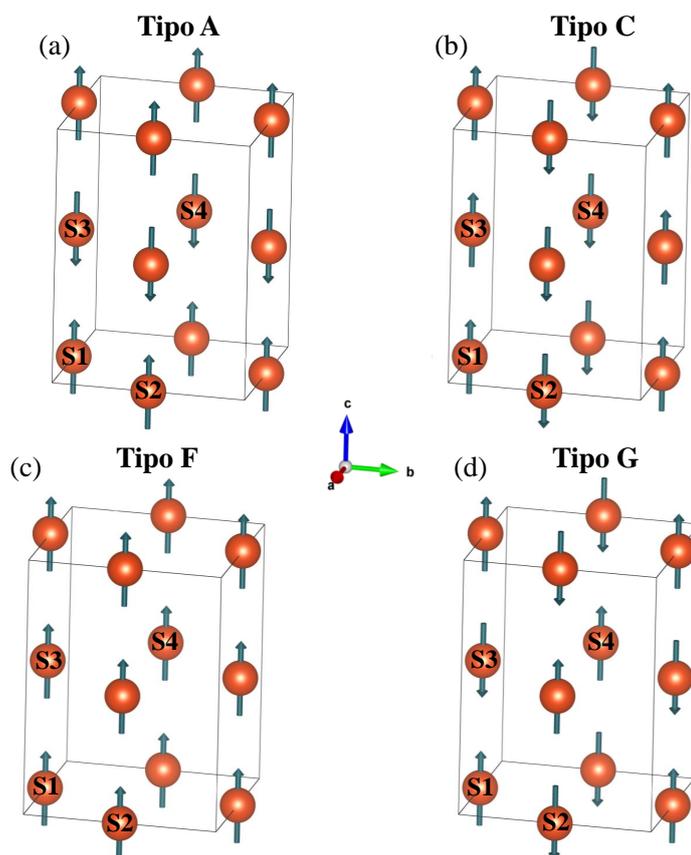


Figura A.1: Esquema de los diferentes tipos de estructuras magnéticas.

Estos conducen a cuatro representaciones irreducibles para los cationes de transición ubicados en el sitio de Wyckoff $4b$ de una perovskita. Las coordenadas de los cationes magnéticos que se posicionan en estos sitios son: $S1$ ($1/2, 0, 0$), $S2$ ($0, 1/2, 0$), $S3$ ($1/2, 0, 1/2$) y $S4$ ($0, 1/2, 1/2$) (ver Figura A.1). Los cuatro vectores base que representan los posibles modos de acople

magnético pueden ser expresados de acuerdo con la notación de Bertaut de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 A &= + S1 + S2 - S3 - S4 \\
 C &= + S1 - S2 + S3 - S4 \\
 F &= + S1 + S2 + S3 + S4 \\
 G &= + S1 - S2 - S3 + S4
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

En la Figura A.1 se presenta un dibujo de cada tipo de estructura magnética. Por otro lado, las cuatros representaciones irreducibles conocidas para perovskitas con sistema cristalino ortorrómbico y que pertenezcan al grupo espacial $Pbnm$ se pueden representar en término de las componentes vectoriales A , C , F y G a lo largo de las tres direcciones cristalográficas. Por lo tanto, de acuerdo con esta notación tales representaciones irreducibles se definen como $\Gamma_1(A_x G_y C_z)$, $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$, $\Gamma_3(C_x F_y A_z)$ y $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$.

Por otro lado, las coordenadas de los cationes magnéticos presentes en el sitio A una perovskita ortorrómbica son: $S1$ (x, y, 1/4), $S2$ (x, y, 3/4), $S3$ (x, y, 3/4) y $S4$ (x, y, 1/4). Los mismos están posicionados en el sitio de Wyckoff $4c$ y de acuerdo con la notación de Bertaut, las ocho representaciones irreducibles se definen como $\Gamma_1(00C_z)$, $\Gamma_2(F_x C_y 0)$, $\Gamma_3(C_x F_y 0)$, $\Gamma_4(00F_z)$, $\Gamma_5(G_x A_y 0)$, $\Gamma_6(00A_z)$, $\Gamma_7(00G_z)$ y $\Gamma_8(A_x G_y 0)$.

En el caso del grupo espacial número 62 expresado en la opción $Pnma$, las representaciones magnéticas irreducibles para los cationes de transición ubicados en el sitio $4b$ son: $\Gamma_1(G_x C_y A_z)$, $\Gamma_2(C_x G_y F_z)$, $\Gamma_3(F_x A_y C_z)$ y $\Gamma_4(A_x F_y G_z)$.

Bibliografía

Frase Bibliografía

Fuente Frase Bibliografía

- [1] J. G. Bednorz y K. A. Muller. Possible High Tc Superconductivity in the Ba - La - Cu - O System. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 64:189, 1986.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, y K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, 71:2331, 1993.
- [4] S. Mori, C. Chen, y S-W. Cheong. Paired and Unpaired Charge Stripes in the Ferromagnetic Phase of $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, 81:3972, 1998.
- [5] N. A. Hill. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *Journal of Physics and Chemistry B*, 104:6694, 2000.
- [6] A. K. Cheetham. Advanced Inorganic Materials: An Open Horizon. *Science*, 264:794, 1994.
- [7] C. N. R. Rao y L. Gopalakrishnan. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge University Press, New York, 1997.
- [8] A. R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester, 2014.
- [9] A. K. Cheetham y P. Day. *Solid State Chemistry: Compounds*. Oxford science publications, New York, 1993.
- [10] C. N. R. Rao y B. Raveau. *Transition metal oxides: Structure, properties, and synthesis of ceramic oxides*. Jonh Wiley and Sons, New York, 1998.
- [11] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Wiley and Sons-IEEE Press, Piscataway, Nueva Jersey, 2009.

- [12] N. Spaldin. *Magnetic Materials. Fundamentals and applications*. Cambridge University Press, New York, 2011.
- [13] W. F. Brown Jr. Tutorial Paper on Dimensions and Units. *IEEE Transactions on Magnetics*, 20:112, 1984.
- [14] P. Weiss. L'Hypothese du champ Moleculaire et de la Propriete Ferromagnetique. *Revue de Physique*, 6:661, 1907.
- [15] J. B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley and Sons, New York-London, 1963.
- [16] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, y F.A. Armstrong. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2010.
- [17] H. A. Jahn y E. Teller. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 161:220, 1937.
- [18] N. S. P. Bhuvanesh y J. Gopalakrishnan. Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d^0 and d^1 cations. *Journal of Materials Chemistry*, 7:2297, 1997.
- [19] R. Seshadri y N. A. Hill. Visualizing the role of Bi 6s "lone pairs" in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO₃. *Chemistry of Materials*, 13:2892, 2001.
- [20] S-W. Cheong y M. Mostovoy. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6:13, 2007.
- [21] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, y N. A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 3:164, 2004.
- [22] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, y H. Kitô. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe₂O₄. *Nature*, 436:1136, 2005.
- [23] X. Xu, M. Angst, T. Brinzari, R. Hermann, J. Musfeldt, A. Christianson, D. Mandrus, B. Sales, S. McGill, J-W. Kim, y Z. Islam. Charge Order, Dynamics, and Magnetostructural Transition in Multiferroic LuFe₂O₄. *Physical Review Letters*, 101:227602, 2008.
- [24] J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, y M. T. Fernández-Díaz. A structural study from neutron diffraction data and magnetic properties of RMn₂O₅ (R = La , rare earth). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9:8515, 1997.

- [25] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, S. Park, y S-W. Cheong. Ferroelectricity Induced by Acentric Spin-Density Waves in YMn_2O_5 . *Physical Review Letters*, 96:097601, 2006.
- [26] B. Rajeswaran, P. Mandal, R. Saha, E. Suard, A. Sundaresan, y C. N. R. Rao. Ferroelectricity induced by cations of nonequivalent spins disordered in the weakly ferromagnetic perovskites, $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Fe or Mn). *Chemistry of Materials*, 24:3591, 2012.
- [27] W. Eerenstein, N. D. Mathur, y J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442:759, 2006.
- [28] M. Bibes y A. Barthélémy. Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, 7:425, 2008.
- [29] M. I. Gómez, J. A. de Morán, R. E. Carbonio, y J. P. Aymonino. Synthesis of $\text{AFeO}_{2.5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$; A=Sr, Ca) Mixed Oxides from the Oxidative Thermal Decomposition of $\text{A}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 142:138, 1999.
- [30] D. L. Segal. Sol-Gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63:183, 1984.
- [31] C. Oliva, L. Forni, A. D'Ámbrosio, F. Navarrini, A. D. Stepanov, Z. D. Kagramanov, y A. I. Mikhailichenko. Characterisation by EPR and other techniques of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ perovskite-like catalysts for methane flameless combustion. *Applied Catalysis A: General*, 205:245, 2001.
- [32] V. C. Belessi, C. N. Costa, T. V. Bakas, T. Anastasiadou, P. J. Pomonis, y A. M. Efstathiou. Catalytic behavior of La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic systems for the $\text{NO}+\text{CO}$ and $\text{NO}+\text{CH}_4+\text{O}_2$ (lean- NO_x) reactions. *Catalysis Today*, 59:347, 2000.
- [33] G. Siquin, C. Petit, S. Libs, J. P. Hindermann, y A. Kiennemann. Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27:105, 2000.
- [34] M. C. Navarro, E. V. Pannunzio-Miner, S. Pagola, M. I. Gómez, y R. E. Carbonio. Structural refinement of $\text{Nd}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and study of NdFeO_3 obtained by its oxidative thermal decomposition at very low temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 178:847, 2005.
- [35] D. M. Gil, M. C. Navarro, M. C. Lagarrigue, J. Guimpel, R. E. Carbonio, y M. I. Gómez. Synthesis and structural characterization of perovskite YFeO_3 by thermal decomposition

- of a cyano complex precursor, $\text{Y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103:889, 2011.
- [36] D. M. Gil, R. E. Carbonio, y M. I. Gómez. Synthesis of $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ by thermal decomposition of $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55:189, 2010.
- [37] D. M. Gil, M. Avila, E. Reguera, S. Pagola, M. I. Gómez, y R. E. Carbonio. Lead hexacyanoferrate(II) tetrahydrate: Crystal structure, FTIR spectroscopy and thermal decomposition studies. *Polyhedron*, 33:450, 2012.
- [38] M. C. Navarro, M. C. Lagarrigue, J. M. de Paoli, R. E. Carbonio, y M. I. Gómez. A new method of synthesis of BiFeO_3 prepared by thermal decomposition of $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102:655, 2010.
- [39] M. I. Gómez, G. Lucotti, J. A. de Morán, P. J. Aymonino, S. Pagola, P. Stephens, y R. E. Carbonio. Ab Initio Structure Solution of $\text{BaFeO}_{2,8-\delta}$, a New Polytype in the System BaFeO_y ($2.5 \leq y \leq 3$) prepared from the Oxidative Thermal Decomposition of $\text{BaFe}[(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 160:17, 2001.
- [40] B. D. Cullity y S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company, New York, 1956.
- [41] J. M. Carpenter. *Neutron Production, Moderation, and Characterization of Sources*. 2004.
- [42] P. E. Werner, L. Eriksson, y M. Westdahl. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*, 18:367, 1985.
- [43] A. Boultif y D. Louër. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 37:724, 2004.
- [44] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192:55, 1993.
- [45] H. M. Rietveld. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65, 1969.
- [46] I. D. Brown. *Structure and bonding in crystals*. Academia Press, New York, 1981.
- [47] I. D. Brown y D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 41:244, 1985.

- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch. *Principios de Análisis Instrumental*. Cengage Learning, México D. F., 2008.
- [49] R. Bartnikas. *Dielectric Measurements*. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering Online, New York, 1999.
- [50] J. Krupka y R. G. Geyer. *Loss-angle measurements*. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering Online, New York, 1999.
- [51] M. N. Afsar, J. R. Birch, y R. N. Clarke. The Measurement of the Properties of Materials. *Proceedings of the IEEE*, 74:183, 1986.
- [52] M. Fukunaga y Y. Noda. New Technique for Measuring Ferroelectric and Antiferroelectric Hysteresis Loops. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77:064706, 2008.
- [53] I. Lubomirsky y O. Stafsudd. Practical guide for pyroelectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, 83:051101, 2012.
- [54] P. Gütlich. Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research - Remarkable Achievements, Future Perspectives. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638:15, 2012.
- [55] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, y K. Kohn. Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:434206, 2008.
- [56] M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, y T. Atake. Lattice effects in multiferroic RMn_2O_5 (R=Sm–Dy, Y). *Physical Review B*, 72:224425, 2005.
- [57] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, y M. T. Fernández-Díaz. A Study of the Magnetic Structure of LaMn_2O_5 from Neutron Powder Diffraction Data. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005:685, 2005.
- [58] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, y M. T. Fernández-Díaz. Magnetic structure and properties of BiMn_2O_5 oxide: A neutron diffraction study. *Physical Review B*, 65:144423, 2002.
- [59] K. Kohn. Polar-nonpolar phase transition in rare-earth manganese oxides $\text{RE}\text{Mn}_2\text{O}_5$. *Ferroelectrics*, 162:1, 1994.
- [60] K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272, 2011.

- [61] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, y A. Muñoz. Synthesis, structural and magnetic characterization of a New ferrimagnetic oxide: YFeMnO_5 . *Chemical Materials*, 16:4087, 2004.
- [62] M. Retuerto, M. J. Martínez-Lope, A. Muñoz, T. Ruskov, I. Spirov, K. Krezhov, M. T. Fernández-Díaz, M. García-Hernández, y J. A. Alonso. Synthesis, structural study and magnetic properties of TbFeMnO_5 . *Solid State Communications*, 150:1831, 2010.
- [63] M. J. Martínez-Lope, M. Retuerto, J. A. Alonso, y V. Pomjakushin. Synthesis and study of the crystallographic and magnetic structure of DyFeMnO_5 : A new ferrimagnetic oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 181:2155, 2008.
- [64] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, y J. L. Martínez. Synthesis and Study of the Crystallographic and Magnetic Structure of HoFeMnO_5 . *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007:1972, 2007.
- [65] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, y J. L. Martínez. Synthesis and study of the crystallographic and magnetic structure of the ferrimagnetic oxide ErFeMnO_5 . *Physical Review B*, 72:184402, 2005.
- [66] M. J. Martínez-Lope, M. Retuerto, J. A. Alonso, M. García-Hernández, K. Krezhov, I. Spirov, T. Ruskov, y M. T. Fernández-Díaz. Crystal structure and magnetism of YbFeMnO_5 : A neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Communications*, 149:540, 2009.
- [67] M. Retuerto, M. J. Martínez-Lope, K. Krezhov, M. T. Fernández-Díaz, y J. A. Alonso. Structural and magnetic characterization of $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_5$ oxides ($x=0.5, 1.0$). *Journal of Solid State Chemistry*, 184:2428, 2011.
- [68] C. de la Calle, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. García-Hernández, y G. André. Synthesis under high-oxygen pressure, magnetic and structural $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_5$ ($x = 0.23$). *Materials Research Bulletin*, 43:197, 2008.
- [69] R. V. Shpanchenko, A. A. Tsirlin, E. S. Kondakova, E. V. Antipov, C. Bougerol, J. Hardermann, G. van Tendeloo, H. Sakurai, y E. Takayama-Muromachi. New germanates RCrGeO_5 ($\text{R}=\text{Nd}-\text{Er}, \text{Y}$): Synthesis, structure, and properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 181:2433, 2008.
- [70] C. de la Calle, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. Retuerto, M. García-Hernández, y M. T. Fernández-Díaz. Ru-Ru Metal-Metal Bonding in the Chains of Edge-Sharing Octahedra of $\text{NdMn}_{1.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_5$: A Neutron Powder Diffraction and Magnetic Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010:781, 2010.

- [71] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martínez, y V. Pomjakushin. Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of YCrMnO_5 . *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005:2600, 2005.
- [72] M. J. Martínez-Lope, M. Retuerto, M. García-Hernández, y J. A. Alonso. Preparation, structural and magnetic characterization of DyCrMnO_5 . *Journal of Solid State Chemistry*, 182:532, 2009.
- [73] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32:751, 1976.
- [74] K. Sardar, M. R. Lees, R. J. Kashtiban, J. Sloan, y R. I. Walton. Direct hydrothermal synthesis and physical properties of rare-earth and yttrium orthochromite perovskites. *Chemistry of Materials*, 23:48, 2011.
- [75] R. Sáez-Puche, E. Jiménez, J. Isasi, M. T. Fernández-Díaz, y J. L. García-Muñoz. Structural and magnetic characterization of RCrO_4 oxides (R=Nd, Er and Tm). *Journal of Solid State Chemistry*, 171:161, 2003.
- [76] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, D. C. Johnson, J. Pannetier, y A. W. Sleight. Ferromagnetic $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ Pyrochlores (R=Dy–Lu, Y). *Journal of Solid State Chemistry*, 30:24, 1988.
- [77] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. Crystal Structure of Paramagnetic DyMn_2O_5 at 298 K. *The Journal of Chemical Physics*, 46:3776, 1967.
- [78] J. B. Goodenough y J. M. Longo. *Landolt-Bornstein Tables Group III*. Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [79] J. H. van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford Univ. Press, London, 1931.
- [80] A. Frank. Temperature Variation of the Magnetic Susceptibility, Gyromagnetic Ratio, and Heat Capacity in Sm^{+++} and Eu^{+++} . *Physical Review*, 39:119, 1932.
- [81] R. D. Sánchez, M.T. Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, J.J. Pérez Cacho, J. Blasco, y J. García. Metal–Insulator Transition and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 151:1, 2000.
- [82] S. Wakimoto, H. Kimura, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, M. Takeda, y K. Kakurai. Role of magnetic chirality in polarization flip upon a commensurate-incommensurate magnetic phase transition in YMn_2O_5 . *Physical Review B*, 88:140403, 2013.

- [83] P. M. Raccah y J. B. Goodenough. First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . *Physical Review*, 155:932, 1967.
- [84] J. Q. Yan, J. S. Zhou, y J. B. Goodenough. Ferromagnetism in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 70:014402, 2004.
- [85] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, y Y. Tokura. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 53:R2926, 1996.
- [86] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, y S. Uchida. Electronic structure and spin-state transition of LaCoO_3 . *Physical Review B*, 47:16124, 1993.
- [87] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, y K. Kohn. Two Spin-State Transitions in LaCoO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 67:290, 1998.
- [88] S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, y H. Mori. Energetics of the spin transition in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 55:14106, 1997.
- [89] G. Demazeau, M. Pouchard, y P. Hagenmuller. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 9:202, 1974.
- [90] X. Liu y C. T. Prewitt. High-temperature diffraction study of LnCoO_3 perovskites: A high-order electronic phase transition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52:441, 1991.
- [91] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, y A. Revcolevschi. Evidence for a Low-Spin to Intermediate-Spin State Transition in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 66:020402(R), 2002.
- [92] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, y T. Lorenz. Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$. *Physical Review B*, 71:014443, 2005.
- [93] K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, G. Maris, y T. T. M. Palstra. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 . *European Physical Journal B*, 47:213, 2005.
- [94] I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, y V. I. Anisimov. The influence of the rare earth ions radii on the Low Spin to Intermediate Spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: LaCoO_3 vs. HoCoO_3 . *Physical Review B*, 68:235113, 2003.

- [95] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, K. Knížek, M. Maryško, M. Veverka, y H. Fujishiro. Magnetism, structure and transport of $Y_{1-x}Ca_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ba_xCoO_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272:E283, 2004.
- [96] T. Kyômen, R. Yamazaki, y M. Itoh. Valence and spin state of Co and Ni ions and their relation to metallicity and ferromagnetism in $LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$. *Physical Review B*, 68:1, 2003.
- [97] J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, y J. F. Scott. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in $SmFeO_3$. *Physical Review Letters*, 107:1, 2011.
- [98] M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, y S. Feng. The multiferroic perovskite $YFeO_3$. *Applied Physics Letters*, 102:062903, 2013.
- [99] R. Maiti, S. Basu, y D. Chakravorty. Synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and its magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321:3274, 2009.
- [100] L. H. Yin, W. H. Song, X. L. Jiao, W. B. Wu, L. J. Li, W. Tang, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. Dai, R. L. Zhang, y Y. P. Sun. A study of the magnetic and dielectric properties of $YFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$. *Solid State Communications*, 150:1074, 2010.
- [101] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L. Martins Filho, y T. S. Berquo. Molecule derived synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and investigations on its weak ferromagnetic behavior. *Chemistry of Materials*, 16:1906, 2004.
- [102] N. Tien, O. V. Almjashaeva, I. Ya. Mittova, O. V. Stognei, y S. A. Soldatenko. Synthesis and magnetic properties of $YFeO_3$ nanocrystals. *Inorganic Materials*, 45:1304, 2009.
- [103] X. Lü, J. Xie, H. Shu, J. Liu, C. Yin, y J. Lin. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and study of its photoactivity. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 138:289, 2007.
- [104] L. Wu, J. C. Yu, L. Zhang, X. Wang, y S. Li. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 177:3666, 2004.
- [105] D. M. Gil, J. Guimpel, A. Paesano, R. E. Carbonio, y M. I. Gómez. $Y[Fe_{1-x}Co_x(CN)_6] \cdot 4H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions: Synthesis, crystal structure, thermal decomposition and spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1015:112, 2012.

- [106] D. M. Gil, M. C. Navarro, M. C. Lagarrigue, J. Guimpel, R. E. Carbonio, y M. I. Gómez. Crystal structure refinement, spectroscopic study and magnetic properties of yttrium hexacyanoferrate (III). *Journal of Molecular Structure*, 1003:129, 2011.
- [107] K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, B. Hauback, y H. Fjellvg. Structure and physical properties of YCoO_3 at temperatures up to 1000K. *Physical Review B*, 73:214443, 2006.
- [108] P. Coppens y M. Eibschütz. Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite. *Acta Crystallographica*, 19:524, 1965.
- [109] P. G. Radaelli y S-W. Cheong. Structural phenomena associated with the spin-state transition in LaCoO_3 . *Physical Review B*, 66:094408, 2002.
- [110] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5:17, 1921.
- [111] T. Moriya. New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction. *Physical Review Letters*, 4:228, 1960.
- [112] E. J. J. Mallmann, A. S. B. Sombra, J. C. Goes, y P. B. A. Fechine. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenomena*, 202:65, 2013.
- [113] Y. Wei, H. Gui, Z. Zhao, J. Li, Y. Liu, S. Xin, X. Li, y W. Xie. Structure and magnetic properties of the perovskite $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$. *AIP Advances*, 4:127134, 2014.
- [114] A. M. Arévalo-López y M. A. Alario-Franco. Structural Percolation in the $\text{PbM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$ (M, M'=Ti, Cr, and V) Perovskites. *Inorganic Chemistry*, 50:7136, 2011.
- [115] A. A. Belik. Magnetic properties of solid solutions between BiCrO_3 and BiGaO_3 with perovskite structures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16:026003, 2015.
- [116] M. F. Sykes y J. W. Essam. Critical Percolation Probabilities by Series Methods. *Physical Review*, 133:A310, 1964.
- [117] J. Mao, Y. Sui, X. Zhang, Y. Su, X. Wang, Z. Liu, Y. Wang, R. Zhu, Y. Wang, W. Liu, y J. Tang. Temperature and magnetic field induced magnetization reversal in perovskite $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Applied Physics Letters*, 98:192510, 2011.
- [118] Y. Su, J. Zhang, Z. Feng, L. Li, B. Li, Y. Zhou, Z. Chen, y S. Cao. Magnetization reversal and $\text{Yb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO_3 chromites. *Journal of Applied Physics*, 108:013905, 2010.

- [119] K. Hayashi, K. Ono, H. Suzuki, M. Sawada, M. Moriya, W. Sakamoto, y T. Yogo. One-pot biofunctionalization of magnetic nanoparticles via thiol-ene click reaction for magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging. *Chemistry of Materials*, 22:3768, 2010.
- [120] M. C. Blanco, J. M. De Paoli, S. Ceppi, G. Tirao, V. M. Nassif, J. Guimpel, y R. E. Carbonio. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the monoclinic ordered double perovskites BaLaMSbO₆, with M=Mn, Co and Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 606:139, 2014.
- [121] M. C. Viola, J. A. Alonso, J. C. Pedregosa, y R. E. Carbonio. Crystal Structure and Magnetism of the Double Perovskite Sr₃Fe₃MoO₉: A Neutron Diffraction Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005:1559, 2005.
- [122] E. F. Bertaut. Representation analysis of magnetic structures. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 24:217, 1968.
- [123] P. Mandal, C. R. Serrao, E. Suard, V. Caignaert, B. Raveau, A. Sundaresan, y C. N. R. Rao. Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, YFe_{1-x}Mn_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.45): A neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, 197:408, 2013.
- [124] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 14:477, 1926.
- [125] P. M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 53:44, 1997.
- [126] G. Huo, D. Song, Q. Yang, y F. Dong. Structure, magnetic and electrical transport properties of the perovskites Sm_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO₃. *Ceramics International*, 34:497, 2008.
- [127] R. L. White. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites. *Journal of Applied Physics*, 40:1061, 1969.
- [128] K. Yoshii. Magnetic Properties of Perovskite GdCrO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 159:204, 2001.
- [129] P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, A. Iyo, P. Shirage, Y. Tanaka, Ch. Simon, V. Pralong, O. Lebedev, V. Caignaert, y B. Raveau. Temperature-induced magnetization reversal in BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ synthesized at high pressure. *Physical Review B*, 82:100416, 2010.

- [130] A. K. Azad, A. Møllergård, S.-G. Eriksson, S. A. Ivanov, S. M. Yunus, F. Lindberg, G. Svensson, y R. Mathieu. Structural and magnetic properties of $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ studied by neutron diffraction, electron diffraction and magnetometry. *Materials Research Bulletin*, 40:1633, 2005.
- [131] N. Dasari, P. Mandal, A. Sundaresan, y N. S. Vidhyadhiraja. Weak ferromagnetism and magnetization reversal in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. *Europhysics Letters*, 99:17008, 2012.
- [132] T. Yamaguchi. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35:479, 1974.
- [133] Ya. Bazaliy, L. Tsymbal, G. Kakazei, A. Izotov, y P. Wigen. Spin-reorientation in ErFeO_3 : Zero-field transitions, three-dimensional phase diagram, and anisotropy of erbium magnetism. *Physical Review B*, 69:104429, 2004.
- [134] L. T. Tsymbal, V. I. Kamenev, D. A. Khara, Ya. B. Bazaliy, y P. E. Wigen. Structural properties of TmFeO_3 in the spontaneous reorientation region. *Low Temperature Physics*, 32:779, 2006.
- [135] K. R. S. Preethi Meher, A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, y O. I. Lebedev. Observation of electric polarization reversal and magnetodielectric effect in orthochromites: A comparison between LuCrO_3 and ErCrO_3 . *Physical Review B*, 89:144401, 2014.
- [136] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, y Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426:55, 2003.
- [137] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, y S-W. Cheong. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 429:392, 2004.
- [138] A. K. Zvezdin y A. A. Mukhin. Magnetolectric interactions and phase transitions in a new class of multiferroics with improper electric polarization. *JETP Letters*, 88:505, 2008.
- [139] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, y Y. Tokura. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. *Nature Materials*, 8:558, 2009.
- [140] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, y F. Ye. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 583:21, 2014.
- [141] R. E. Marsh. Structure of $\text{Er}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Corrigendum. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 45:1270, 1989.

- [142] V. K. Sankaranarayanan y N. S. Gajbhiye. Magnetization and magnetic resonance studies of ultrafine $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Yb}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 92:217, 1990.
- [143] P. Manimuthu, R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, y C. Venkateswaran. Observation of direct magneto-dielectric behaviour in $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ above room-temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:17688, 2015.
- [144] J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Physical Review*, 100:564, 1955.
- [145] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10:87, 1959.
- [146] M. L. Medarde. Structural, magnetic and electronic properties of RNiO_3 perovskites (R=rare earth). *Journal of Physics: Condensed matter*, 9:1679, 1997.
- [147] M. Retuerto, A. Muñoz, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, F. J. Mompeán, M. T. Fernández-Díaz, y J. Sánchez-Benítez. Magnetic Interactions in the Double Perovskites R_2NiMnO_6 (R = Tb, Ho, Er, Tm): Investigated by Neutron Diffraction. *Inorganic Chemistry*, Artículo en prensa, 2015.

Producción Científica

A continuación, se citan las publicaciones científicas publicadas y en preparación derivadas directamente del trabajo de esta tesis doctoral:

- “*Crystal structure, magnetic and electric properties of compounds in the $RCrMnO_5$ family ($R=Sm, Eu, Gd, Tb, Ho$ and Er) synthesized under high oxygen pressure*”. Fernando Pomiro, Javier Lohr, Elisa V. Pannunzio Miner, Vivian Nassif, Rodolfo D. Sánchez and Raúl E. Carbonio. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (2015) 4737-4749.
- “*Spin reorientation and magnetization reversal in $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R=Lu, Yb, Tm$ and Er) perovskites*”. Fernando Pomiro, Rodolfo D. Sánchez, Gabriel Cuello, Antoine Maignan, Christine Martin and Raúl E. Carbonio. Enviado a la revista *Physica Review B* (BL12629).
- “*Synthesis, structural study and magnetic properties of $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1) perovskite family*”. Fernando Pomiro, Diego M. Gil, Vivian Nassif, Andrea Paessano Jr., María I. Gómez, Julio Guimpel, Rodolfo D. Sánchez and Raúl E. Carbonio. Enviado a la revista *Dalton Transactions* (DT-ART-12-2015-005051).

Las siguientes publicaciones están relacionadas indirectamente con el trabajo de Tesis ya que no contienen resultados volcados en este manuscrito. Sin embargo, las herramientas y conocimientos adquiridos por la participación en estos trabajos fueron aplicados a la obtención de esos resultados.

- “*Magnetocrystalline interactions and oxidation state determination of $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x = 0, 1/3$ and 1) magnetoresistive spinel famil*”. Fernando Pomiro, Sergio Ceppi, Juan M. De Paoli, Rodolfo D. Sánchez, Alexander Mesquita, Germán Tiraó and Elisa V. Pannunzio Miner. *Journal of Solid State Chemistry* 205 (2013) 57-63.
- “*Study of $K\beta$ X-ray emission spectroscopy applied to $Mn_{(2-x)}V_{(1+x)}O_4$ ($x=0$ and $1/3$) oxyspinel and comparison with XANES*”. Sergio Ceppi, Alexander Mesquita,

Fernando Pomiro, Elisa V. Pannunzio Miner and Germán Tirao. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 366-373.

- “Crystal structure, vibrational and thermal behavior of $Ba(NH_4)[Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$: A new precursor for the synthesis of hexagonal $BaCoO_3$ ”. Diego M. Gil, Alejandro Di Santo, Fernando Pomiro, Gustavo A. Echeverría, Oscar E. Piro, Raúl E. Carbonio, Aida Ben Altabef. *Polyhedron* 73 (2014) 51-58.
- “Biofilm inhibition by a new Mn(II) complex with sulfamethoxazole: Synthesis, spectroscopic characterization and crystal structure”. Alejandro Di Santo, Diego M. Gil, Fernando Pomiro, Oscar E. Piro, Gustavo A. Echeverría, Mario Arena, Constanza Luciaridi, Raúl E. Carbonio and Aida Ben Altabef. *Inorganica Chimica Acta* 436 (2015) 16-22.