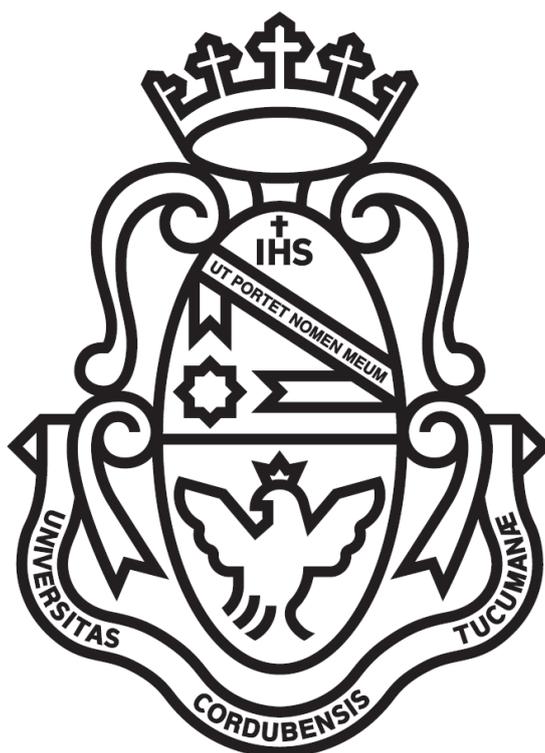


Sintonización de propiedades magnéticas en
nuevos materiales:
Efectos de la sustitución de cationes de los
bloques *d* y *f*



Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias Químicas

Lic. Juan Pablo Bolletta

Director: Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Codirector: Dr. Germán A. Tirao

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET

Departamento de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

2019

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

Comisión asesora de tesis

Dr. Raúl E. Carbonio
Director de Tesis

Dr. Germán Tirao
Codirector de Tesis

Dr. Luis Reinaudi

Dr. Ricardo Rojas y Delgado

Comisión evaluadora de tesis

Dr. Nombre Apellido
Evaluador externo

Dr. Nombre Apellido
En reemplazo del codirector de Tesis

Dr. Luis Reinaudi

Dr. Ricardo Rojas y Delgado

A mis padres.

Agradecimientos

*You certainly usually find something, if you look,
but it is not always quite the something you were after.*

“The Hobbit”, J.R.R. Tolkien

El texto definitivo de agradecimientos será incluido en la versión final. Esta página se incluye a modo de marcador de posición.

Resumen

El objetivo general de esta tesis doctoral fue diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales sólidos inorgánicos cristalinos en búsqueda de propiedades eléctricas y magnéticas de interés. Los estudios aquí expuestos pretenden aportar herramientas para el diseño de nuevos materiales a fin de lograr la sintonización de propiedades físicas mediante variaciones en la composición química.

Se trabajó con dos grandes grupos de materiales: seleniuros de cromo y titanio ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$) y óxidos con estructura de perovskita ortorrómbica ($\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ con $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er , $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$). Los seleniuros fueron sintetizados mediante tratamiento térmico de mezclas elementales en ampollas evacuadas, mientras que los óxidos se sintetizaron por el método sol-gel. La caracterización estructural, de enorme importancia, se realizó mediante difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos.

Los seleniuros de cromo y titanio ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ con $x = 0; 0,05; 0,10$ y $0,15$) poseen una estructura de tipo arseniuro de níquel, perteneciente al grupo espacial $P6_3/mmc$. Se encontró una conductividad eléctrica de tipo metálica, con una resistividad eléctrica que disminuye al aumentar el contenido de titanio. La incorporación de titanio también provoca cambios en las propiedades magnéticas que sugieren la coexistencia de electrones localizados e itinerantes.

Se obtuvieron también múltiples perovskitas ortorrómbicas, pertenecientes al grupo espacial $Pbnm$. Se puso especial atención al estudio de transiciones de reorientación de spin. Durante estas transiciones, varía la simetría del sistema, lo que tiene consecuencias en los acoplamientos magnetoeléctricos permitidos en el material. En las perovskitas $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er) se observó una fuerte dependencia de las transiciones magnéticas con la identidad del catión R^{3+} . Cada una de las perovskitas de esta serie presentó su propio diagrama de fases magnéticas.

Posteriormente, se llevaron a cabo sustituciones catiónicas en la estructura de perovskita ortorrómbica con la finalidad de evaluar sus efectos en las propiedades magnéticas. Primero, se cambió la proporción entre metales de transición en $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$). Las temperaturas de transiciones magnéticas dependen de la composición del material, con comportamientos mixtos entre TmFeO_3 y TmCrO_3 . También se exploraron los efectos de realizar sustituciones de cationes lantánidos en $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,50$). Esto permitió sintonizar la temperatura de reorientación de spin y lograr así una transición a temperatura ambiente para $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$.

Abstract

The main goal in this Ph.D. thesis was the design, synthesis and characterization of new solid inorganic crystalline materials in the search for electric and magnetic properties of interest. The studies discussed here aim to provide tools for the design of new materials and the tuning of physical properties through changes in chemical composition.

Two groups of materials were explored: chromium and titanium selenides ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$) and oxides with the orthorhombic perovskite structure ($\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ with $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er , $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, and $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$). The selenides were synthesized by thermal treatment of elemental mixtures in sealed ampoules, while the oxides were obtained by the sol-gel method. Structural characterization was carried out by means of X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction.

Chromium and titanium selenides ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ with $x = 0, 0.05, 0.10$, and 0.15) adopt the nickel arsenide structure type, belonging to the $P6_3/mmc$ space group. Metallic conductivity was found, with a decrease in electric resistivity with the increase in titanium content. The incorporation of titanium also affects the magnetic properties, suggesting the coexistence of both itinerant and localized electrons.

Several orthorhombic perovskites were synthesized, belonging to the $Pbnm$ space group. A special focus was made on the study of spin reorientation transitions. During these transitions, the symmetry of the system changes, which has consequences on the allowed magnetoelectric couplings. In $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, and Er), the magnetic transitions were found to be strongly dependent on the identity of the R^{3+} cation. Each perovskite in this family has its unique magnetic phase diagram.

At a later stage, cationic substitutions were performed in the orthorhombic perovskite structures with the goal of evaluating the effects on magnetic properties. First, the proportion between transition metal cations was changed in $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$). The magnetic transition temperatures of the obtained materials change according to the composition, displaying mixed behaviours between TmFeO_3 and TmCrO_3 . The effects of substitutions on the lanthanide site were also explored in the $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ perovskite ($0.30 \leq x \leq 0.50$). This allowed the tuning of the spin reorientation transition, achieving a room-temperature transition for the $\text{Sm}_{0.70}\text{Tm}_{0.30}\text{FeO}_3$ perovskite.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Abstract.....	IX
Índice general	XI
Índice de figuras	XIV
Índice de tablas	XIX
Abreviaturas y símbolos	XXI
Capítulo 1 Marco teórico y objetivos	1
Marco teórico.....	1
Fisicoquímica y diseño de nuevos materiales.....	1
Principios de magnetismo y materiales magnéticos	4
Materiales magnetoeléctricos y multiferroicos.....	14
Objetivos.....	18
Objetivo general	18
Objetivos específicos.....	18
Capítulo 2 Técnicas experimentales	19
Métodos de síntesis.....	19
Síntesis en ampollas evacuadas	19
Síntesis por método sol-gel.....	22
Técnicas de caracterización	24
Difracción de rayos X de polvos	24
Difracción de neutrones de polvos	29
Análisis de datos de difracción de polvos	34
Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	37
Espectroscopía de emisión de rayos X	38

Mediciones de magnetización	40
Medición de resistividad eléctrica	41
Capítulo 3 Seleniuros de cromo y titanio ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$).....	45
Introducción y antecedentes	45
Síntesis e identificación de fases	50
Caracterización estructural por DRXP	53
Espectroscopia de emisión de rayos X (XES).....	57
Conductividad eléctrica	59
Propiedades magnéticas.....	62
Conclusiones.....	67
Capítulo 4 Perovskitas $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (R = Tb, Dy, Ho, Er).....	69
Introducción y antecedentes	69
Síntesis e identificación de fases	73
Caracterización estructural mediante DRXP.....	75
Propiedades magnéticas.....	77
Caracterización de las estructuras cristalina y magnética mediante DNP.....	80
Estructuras magnéticas para $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	83
Conclusiones.....	98
Capítulo 5 Perovskitas $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$).....	101
Introducción y antecedentes	101
Síntesis e identificación de fases	104
Caracterización estructural mediante DRXP.....	106
Propiedades magnéticas.....	107
Caracterización de la estructura cristalina y magnética mediante DNP	113
Estructuras magnéticas para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	117
Conclusiones.....	124
Capítulo 6 Perovskitas $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,3 \leq x \leq 0,5$)	127
Introducción y antecedentes	127

Síntesis e identificación de fases	129
Caracterización estructural mediante DRXP	130
Propiedades magnéticas.....	131
Caracterización de la estructura magnética mediante DNP.....	133
Conclusiones.....	137
Capítulo 7 Conclusiones generales.....	139
Producción científica	143
Lineamientos para investigaciones complementarias.....	143
Bibliografía.....	145

Índice de figuras

Capítulo 1 Marco teórico y objetivos	1
Figura 1.1 – Diagramas bidimensionales simplificados de órdenes relativos de momentos magnéticos en diferentes sustancias según su comportamiento magnético.....	7
Figura 1.2.a – Variación de M/H con T para materiales PM y diamagnéticos	8
Figura 1.2.b – Variación de M con H para materiales PM, AFM y diamagnéticos.....	8
Figura 1.3.a – Variación de M con H para materiales FM.....	10
Figura 1.3.b – Variación de M/H con T para materiales FM	10
Figura 1.4 – Variación de M/H con T para materiales AFM	12
Figura 1.5 – Vista lateral de octaedros con un catión central coordinado por aniones con magnetización y polarización eléctrica neta	15
Capítulo 2 Técnicas experimentales	19
Figura 2.1 – Fotografía de la línea de vacío utilizada para evacuación de ampollas para reacciones de síntesis elemental	21
Figura 2.2 – Factor de forma atómico (f_n) en función de $\sin(\theta)/\lambda$ para O, Cl, Cl ⁻ y K ⁺	25
Figura 2.3 – Diagrama de la reflexión de Bragg generada por dos planos cristalinos paralelos separados por una distancia d_{hkl}	26
Figura 2.4 – Ejemplo de un espectro de emisión de rayos X de un ánodo de Cu.....	28
Figura 2.5 – Esquema descriptivo de la geometría de Bragg-Brentano	28
Figura 2.6.a – Fotografía superior del instrumento HRPT en PSI.....	32
Figura 2.6.b – Fotografía del instrumento D1B en ILL.....	32
Figura 2.7 – Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución para Cr ₃ Se ₄	39
Figura 2.8 – Diagrama del espectrómetro no convencional utilizado para mediciones de XES de alta resolución.....	40
Figura 2.9 – Diagrama de la medición de resistencia eléctrica según el método a cuatro puntas	42
Capítulo 3 Seleniuros de cromo y titanio (Cr _{1-x} Ti _x Se).....	45
Figura 3.1 – Estructura tipo arseniuro de níquel.....	47
Figura 3.2 – Estructura magnética tipo “paraguas” para CrSe	48

Figura 3.3 – Patrón de DRXP para CrSe sintetizado a 980 °C con su respectivo análisis Rietveld.....	51
Figura 3.4 – Patrones de DRXP para Cr _{0,85} Ti _{0,15} Se después de uno y dos tratamientos térmicos.....	53
Figura 3.5 – Patrones de DRXP para Cr _{1-x} Ti _x Se con sus respectivos análisis Rietveld	54
Figura 3.6 – Parámetros estructurales de Cr _{1-x} Ti _x Se en función de x	55
Figura 3.7 – Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución para Cr ₃ Se ₄	58
Figura 3.8 – ΔE en función del estado de oxidación para Cr _x Se _y y Cr _{1-x} Ti _x Se.....	58
Figura 3.9 – Resistividad eléctrica (ρ) en función de T para Cr _{1-x} Ti _x Se	59
Figura 3.10 – Resistividad eléctrica normalizada en función de T para Cr _{1-x} Ti _x Se.....	60
Figura 3.10 (recuadro) – ρ_0 en función de x	60
Figura 3.11 – M en función de T para Cr _{1-x} Ti _x Se en modos ZFC y FC	63
Figura 3.12 – Inversa de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) en función de T para CrSe.....	64
Figura 3.13 – θ de Weiss y μ_{eff} en función de x para Cr _{1-x} Ti _x Se	66
Capítulo 4 Perovskitas RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ (R = Tb, Dy, Ho, Er).....	69
Figura 4.1 – Estructura tipo perovskita cúbica y ortorrómbica	70
Figura 4.2 – Comparación de octaedros en perovskitas cúbica y ortorrómbica.....	71
Figura 4.3 – Patrones de DRXP para RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ con sus respectivos análisis Rietveld.	74
Figura 4.4 – Parámetros de red y volumen de celda unidad en función del radio iónico del catión R ³⁺	76
Figura 4.5 – M/H en función de T para RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃	77
Figura 4.6 – M en función de H para RFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃	78
Figura 4.6 (recuadro) – dM/dH en función de H	78
Figura 4.7 – M y dM/dH en función de H para DyFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ y ErFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ a diferentes temperaturas.....	79
Figura 4.8 – Patrones de DNP para ErFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₃ a diferentes temperaturas, con sus respectivos análisis Rietveld.....	81
Figura 4.9 – Expresión gráfica de los vectores base para descomponer las representaciones irreducibles del grupo espacial $Pbnm$	84

Figura 4.10 – Estructura magnética en la reorientación de spin de G_x a G_z	86
Figura 4.11 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	87
Figura 4.12 – Patrones de DNP para $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ a 25 K, 15 K y 1,9 K.....	88
Figura 4.13 – Diferentes estructuras magnéticas para $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	89
Figura 4.14 – Variación de parámetros de red y volumen de celda unidad de $TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ en función de T	90
Figura 4.15 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	91
Figura 4.16 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	93
Figura 4.17 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	94
Figura 4.18 – Diferentes estructuras magnéticas para $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	95
Figura 4.19 – Magnetización, componentes del momento magnético, curvas de M y dM/dH en función de H para $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ a bajas temperaturas	96
Figura 4.20 – Diagrama de fases magnéticas para $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ y Lu) en función de la temperatura	98
Capítulo 5 Perovskitas $TmFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$).....	101
Figura 5.1 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $TmFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	103
Figura 5.2 – Patrón de DRXP para $TmFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$ con su respectivo análisis Rietveld ..	105
Figura 5.3 – Parámetros de red en función de x	106
Figura 5.4 – Curvas de M/H en función de T en modo ZFC	108
Figura 5.5 – Temperaturas de transiciones magnéticas en función de x	109
Figura 5.6 – Curvas de M/H en función de T en modo FC.....	111
Figura 5.6 (recuadros) – Intersección de $M/H(T)$ con $M/H = 0$	111
Figura 5.7 – Esquematación de las orientaciones relativas de los momentos magnéticos para un caso de magnetización reversa.....	112
Figura 5.8 – Curvas de M en función de H a 5 K para $TmFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0,1; 0,6$ y $0,9$)	113

Figura 5.9 – Curvas de M/H en función de T en modos ZFC y FC para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) junto a esquematización de las temperaturas de los experimentos de DNP	115
Figura 5.10 – Patrón de DNP obtenido en D2B para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ con su respectivo análisis Rietveld.....	115
Figura 5.11 – Estructura magnética en la reorientación de spin de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z	117
Figura 5.12 – Patrones de DNP para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas con sus respectivos análisis Rietveld	118
Figura 5.13 – Correlación entre estructuras magnéticas observadas por DNP y curvas de M/H en función de T	119
Figura 5.14 – Representaciones de termodifracción de neutrones para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ obtenida en instrumento D1B	121
Figura 5.15 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en función de T	122
Capítulo 6 Perovskitas $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,3 \leq x \leq 0,5$)	127
Figura 6.1 – Patrón de DRXP para $\text{Sm}_{0,65}\text{Tm}_{0,35}\text{FeO}_3$ con su respectivo análisis Rietveld	130
Figura 6.2 – Curvas de M/H en función de T en modo ZFC y FC para $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$	132
Figura 6.3 – Curvas de M en función de H para $\text{Sm}_{0,60}\text{Tm}_{0,40}\text{FeO}_3$ a 5 K, 170 K y 285 K	133
Figura 6.4 – Patrón de DNP obtenido en instrumento D1B a 1,5 K para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ con su respectivo análisis Rietveld.....	134
Figura 6.5 – Representaciones de termodifracción de neutrones para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ obtenida en instrumento D1B	135
Figura 6.6 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ en función de T	136

Índice de tablas

Tabla 2.1 – Longitudes de onda y materiales de filtro de $K\beta$ para ánodos de uso frecuente ...	27
Tabla 3.1 – Porcentajes peso/peso de productos obtenidos en intentos de síntesis representativos de $Cr_{1-x}Ti_xSe$	52
Tabla 3.2 – Parámetros estructurales para $Cr_{1-x}Ti_xSe$	55
Tabla 3.3 – Radios iónicos y covalentes para Cr, Ti y Se	56
Tabla 4.1 – Resumen de parámetros estructurales para $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ obtenidos mediante DRXP	76
Tabla 4.2 – Resumen de parámetros obtenidos por análisis Rietveld de datos de DNP para $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ a temperatura ambiente.	82
Tabla 4.3 – Representaciones irreducibles para el grupo espacial $Pbnm$	85
Tabla 5.1 – Resumen de parámetros obtenidos por análisis Rietveld de datos de DNP para $TmFe_{1-x}Cr_xO_3$ a temperatura ambiente	116
Tabla 6.1 – Resumen de parámetros de celda obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP para $Sm_{1-x}Tm_xFeO_3$	131

Abreviaturas y símbolos

En orden alfabético.

AFM	Antiferromagnetismo o antiferromagnético
Å	Angstrom: unidad de distancia. $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$
b	Longitud de dispersión coherente de neutrones
B (en difracción)	Factor de temperatura
C	Constante de Curie
d_{hkl}	Distancia entre dos planos cristalinos consecutivos de la familia hkl .
\mathbf{D}_{nm}	Vector de interacción de Dzyaloshinskii-Moriya entre los momentos magnéticos de n y m
DM	Fuerza de intercambio de Dzyaloshinskii-Moriya
DNP	Difracción de neutrones de polvos
DRXP	Difracción de rayos X de polvos
D1B	Difractómetro de neutrones de polvos de alta intensidad en Institut Laue Langevin
D2B	Difractómetro de neutrones de polvos de alta resolución en Institut Laue Langevin
F_{hkl}	Factor de estructura para los planos hkl
f_n	Factor de forma atómico del átomo o ion n
FC	Medición de magnetización, modo <i>field cooling</i> (enfriado con H)
FE	Ferroelectricidad o ferroeléctrico
FiM	Ferrimagnetismo o ferrimagnético
FM	Ferromagnetismo o ferromagnético
FWHM	Ancho a media altura de un pico en un patrón de difracción
H	Campo magnético aplicado
H_C	Campo magnético coercitivo o coercividad
HRPT	Difractómetro de neutrones de polvos en Paul Scherrer Institut
ILL	Institut Laue-Langevin
J_{nm}	Constante de interacción de intercambio entre momentos magnéticos de n y m
k_B	Constante de Boltzmann
M	Magnetización

M_R	Magnetización remanente
M_S	Magnetización de saturación
ME	Magnetolectricidad o magnetoeléctrico
MF	Multiferroicidad o multiferroico
NiAs	Estructura tipo arseniuro de níquel
Oe	Oersted, unidad de intensidad de campo magnético
PM	Paramagnetismo o paramagnético
PSI	Paul Scherrer Institut
R_B	Factor R de intensidades de Bragg
R_{exp}	Mejor factor R_{wp} posible esperado
R_{mag}	Factor R de intensidades de Bragg magnéticas
R_{wp}	Factor R de perfil ponderado
RS	Reorientación de spin
S_n	Vector de momento magnético individual del átomo o ion n
T	Tesla, unidad de inducción magnética.
T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
TGA	Análisis termogravimétrico
WFM	Ferromagnetismo débil o ferromagnético débil
XES	Espectroscopia de emisión de rayos X
ZFC	Medición de magnetización, modo <i>zero field cooling</i> (enfriado sin H)
Γ_n	Representación irreducible n
θ (en difracción)	Ángulo de incidencia y reflexión del haz
θ (en magnetismo)	Constante de Weiss
λ	Longitud de onda
μ	Momento magnético
μ_B	Magnetón de Bohr
μ_{eff}	Momento magnético efectivo
ρ	Resistividad eléctrica
ρ_0	Resistividad eléctrica extrapolada a 0 K
χ (en magnetismo)	Susceptibilidad magnética
χ^2 (en difracción)	Factor de bondad del ajuste

Capítulo 1

Marco teórico y objetivos

En este capítulo se sientan las bases teóricas de los conceptos más importantes para comprender esta tesis doctoral. Se inicia con una breve discusión sobre el diseño de nuevos materiales y luego se presentan las propiedades físicas relevantes que se discuten en los capítulos posteriores. Finalmente, se enuncian los objetivos que guiaron el desarrollo de este trabajo.

Marco teórico

Fisicoquímica y diseño de nuevos materiales

La historia de la humanidad está íntimamente ligada a los materiales. El conocimiento sobre materiales de cada civilización antigua marca, de algún modo, el nivel de desarrollo tecnológico que alcanzaron. De hecho, identificamos el progreso en las primeras etapas de la historia del ser humano con el nombre de los materiales que se lograban dominar: la Edad de Piedra, la Edad de Bronce y la Edad de Hierro. La Revolución Industrial provee otro claro ejemplo del rol de los materiales en el desarrollo de la civilización, ya que fue un período caracterizado por enormes avances en métodos de producción de hierro y vidrio, la invención del cemento tipo Portland, nuevas técnicas de extracción y procesamiento de minerales, entre muchos otros. Un ejemplo más reciente todavía es la llamada “Edad del Silicio”, como se define al período que transitamos desde el desarrollo del transistor semiconductor a finales de la década de 1940 hasta hoy [1]. Ninguno de los dispositivos tecnológicos que usamos a diario estaría a nuestro alcance si no fuera por el enorme avance en la comprensión de materiales semiconductores. El ritmo de descubrimiento y desarrollo de materiales en las últimas décadas se ha acelerado, especialmente con el advenimiento de nuevas técnicas para diseñar, sintetizar, modificar y caracterizar materiales en micro y nanoescala.

Buena parte de los avances de la ciencia de los materiales está fundada en la comprensión del comportamiento de la materia en el estado sólido y sus posibles formas de interactuar con la energía

y con otros materiales. Desde el comienzo del siglo XX, los conocimientos en física y química del estado sólido han avanzado progresivamente y gran parte de sus áreas de estudio han estado focalizadas en los sólidos cristalinos. Estos sólidos se caracterizan por poseer arreglos regulares de largo alcance de átomos, iones o moléculas, con patrones bien definidos que se repiten en todas las direcciones. Este arreglo periódico del cristal permite utilizar modelos matemáticos a fin de comprender sus propiedades. Para conocer en detalle este arreglo, fue fundamental el desarrollo de la técnica de difracción de rayos X por parte de William Henry Bragg y William Lawrence Bragg [2]. Esto les valió a ambos (padre e hijo, respectivamente) el premio Nobel de Física en 1915, lo que convirtió a William Lawrence en el laureado más joven de este galardón hasta el día de hoy (con solo 25 años al momento de recibirlo). Durante las décadas posteriores se llevaron a cabo numerosos estudios sobre los sólidos cristalinos y la interpretación de sus estructuras y propiedades de forma cualitativa y cuantitativa. El mencionado desarrollo del transistor semiconductor fue un fuerte disparador que vinculó el estudio del estado sólido directamente con la tecnología de avanzada. La importancia de la investigación sistemática de la relación entre la estructura de un material y sus propiedades se fue haciendo cada vez más evidente y esto llevó a un fuerte aumento de la actividad científica en el área. Esto generó la necesidad de una estrecha interdisciplinariedad entre la química, usualmente asociada a los procesos sintéticos y a la caracterización estructural, y la física, más enfocada en el estudio de las propiedades.

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales se realiza con la búsqueda de una propiedad determinada como objetivo. Esta propiedad puede buscarse para una potencial aplicación tecnológica o para el estudio de algún fenómeno físico de interés. El análisis de la bibliografía disponible permite al investigador inferir pautas para el diseño de un material que cumpla las condiciones necesarias para manifestar la propiedad buscada. El diseño del material tiene como columna vertebral a la relación estructura-propiedad, debido a la fuerte interdependencia entre los dos factores. La elección de la propiedad limitará las estructuras posibles en las que puede aparecer. A su vez, la estructura determinará cuáles son los elementos químicos compatibles con ese ordenamiento periódico particular y sus respectivos estados de oxidación. Del mismo modo, la propiedad buscada también condicionará cuáles son los elementos químicos que nos permiten conseguirla. Los tipos de enlaces químicos presentes en el material son eje central en la estrategia del diseño de materiales, ya que condicionarán estructura y propiedades en simultáneo. El diseño de materiales es un proceso complejo en el que deben considerarse todos los factores en conjunto para tomar las decisiones correctas. En los últimos años, se han comenzado a aplicar métodos de *machine learning*, inteligencia artificial y redes neuronales con la finalidad de acelerar y dirigir el proceso exploratorio. En estos casos, la entrada de información para el diseño de nuevos materiales es una base de datos con materiales conocidos, sus estructuras y sus propiedades medidas, y a partir

de diferentes mecanismos se buscan nuevas composiciones que se ajusten de forma óptima a la propiedad deseada [3, 4]. Si bien estos métodos se encuentran en etapa de desarrollo y evolución, los primeros resultados son muy prometedores [5].

Cuando ya se ha determinado la fórmula química y estructura que se busca en el material, el siguiente paso es el diseño del método de síntesis. En este sentido es fundamental el aporte de la química, ya que es necesario considerar aspectos termodinámicos y cinéticos para evaluar cuáles son las reacciones que pueden conducir al compuesto buscado. Las metodologías son variadas y fuertemente dependientes de los elementos químicos con los que se trabaja. La elección de los reactivos también juega un rol importante, ya que son el punto de partida desde el cual se busca producir el material deseado. Además, existen casos en los que diferentes métodos de síntesis utilizados para obtener compuestos de idéntica fórmula pueden producir variaciones en la estructura cristalina y, por lo tanto, diferentes propiedades finales. Un ejemplo relevante en este sentido son los materiales con fórmula ErMnO_3 , que pueden ser obtenidos en una estructura con un sistema cristalino ortorrómbico [6] o hexagonal [7] según el método de síntesis empleado. Las variables involucradas en la síntesis de nuevos materiales son numerosas, por lo que el proceso de síntesis suele repetirse varias veces con modificaciones hasta lograr las condiciones óptimas de reacción. Es de esperar que al aumentar el número de elementos químicos que se incorporan en un material también aumente la complejidad del método de síntesis. Una estrategia que ha sido estudiada y utilizada muchas veces es la formación de soluciones sólidas. En general, se habla de una solución sólida cuando se hacen reaccionar dos compuestos químicos sólidos cristalinos diferentes que poseen estructuras similares. Debido a este parecido, se puede especular con que los elementos constituyentes de cada material por separado pueden ser mezclados y obtener así un compuesto en la misma familia estructural que los dos compuestos de partida, que contendrá todos los elementos de interés. Este método podría considerarse un atajo en el proceso de diseño del material, ya que es una buena guía para obtener la estructura deseada en un material con múltiples elementos constituyentes y propiedades variables dependientes de la composición.

El paso siguiente en el proceso de diseño y síntesis de un material nuevo consiste en el estudio de la estructura obtenida. Como ya se ha mencionado, la relación entre estructura y propiedades es fundamental. Las herramientas predilectas para estos estudios son la difracción de rayos X de polvos y la difracción de neutrones de polvos, que se discutirán en detalle en el Capítulo 2. La información estructural es uno de los indicadores sobre el éxito del proceso de síntesis y señala cuándo es conveniente pasar a la etapa de caracterización para estudiar experimentalmente las diferentes propiedades del material. Si el objetivo fue la obtención de una propiedad específica, es durante la caracterización que se observa cuán acertadas eran las predicciones y estimaciones

realizadas durante el diseño del material. Cuando la propiedad obtenida no es la deseada, el proceso vuelve a comenzar, ahora con más información para el siguiente diseño experimental. En ocasiones, iteraciones de este proceso con pequeñas variaciones pueden producir datos suficientes para obtener una relación sistemática entre estequiometría, método de síntesis, estructura y propiedades observadas, lo que permite una sintonización de las propiedades de forma precisa. El concepto de sintonización es tecnológicamente relevante, ya que la posibilidad de controlar cómo, bajo qué condiciones y en qué magnitud se manifiestan las diferentes propiedades físicas de un material es de suma importancia para la fabricación de dispositivos y sus diversas aplicaciones.

El Grupo de Nuevos Materiales del INFIQC cuenta con una vasta experiencia en el diseño de materiales mediante la formación de soluciones sólidas. Siguiendo esta estrategia, se han podido sintonizar propiedades tales como la conductividad eléctrica de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [8], la actividad catalítica de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\delta}$ [9] y las propiedades magnéticas de $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [10] y $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ [11].

Principios de magnetismo y materiales magnéticos

En cuanto a las diversas propiedades de los materiales, se hará especial énfasis en sus propiedades magnéticas. Los materiales pueden manifestar diferentes comportamientos al ser expuestos a un campo magnético. Una forma de clasificar los materiales en este sentido es de acuerdo a la diferencia entre la densidad de líneas de campo magnético observadas respecto a las aplicadas sobre la muestra. La densidad de líneas de campo magnético es llamada flujo magnético y es representada con el símbolo Φ . Desde este punto de vista fenomenológico, la clasificación más simple sería la siguiente:

$\Phi_{\text{observado}}$	<	Φ_{aplicado}	→	material diamagnético.
$\Phi_{\text{observado}}$	>	Φ_{aplicado}	→	material paramagnético o antiferromagnético.
$\Phi_{\text{observado}}$	>>	Φ_{aplicado}	→	material ferromagnético o ferrimagnético.

A partir de los diferentes comportamientos observados, queda en evidencia que hay una contribución adicional al campo magnético observado que proviene del material expuesto. El origen de estas diversas propiedades magnéticas se debe a los electrones de los átomos del material. Los núcleos también aportan un pequeño momento magnético, pero en general esta contribución es notablemente menor a la electrónica y resulta insignificante [12]. Los electrones tienen dos fuentes de momento magnético, provenientes de sus respectivos momentos angulares: orbital, cuya analogía clásica es la de su movimiento alrededor del núcleo, y el spin, cuya analogía clásica es la de una rotación del electrón alrededor de su propio eje.

El momento magnético generado por el movimiento angular orbital del electrón puede entenderse por analogía con el campo magnético generado por una corriente eléctrica en un conductor circular cerrado. El campo magnético H generado por una corriente que atraviesa una espira circular se calcula como

$$H = (\text{área de la órbita})(\text{corriente circulante}). \quad (1.1)$$

Con este supuesto, el momento magnético (μ) orbital de un electrón puede ser calculado si se conoce el tamaño y la forma de la órbita que recorre. El modelo más simple que se puede utilizar es el átomo de Bohr, donde un electrón con carga e recorre una órbita circular de radio r alrededor del núcleo con una velocidad v . La corriente (como carga por unidad de tiempo) que genera el electrón en un punto de la órbita por unidad de tiempo es $e \cdot (v/2\pi r)$. El momento magnético será entonces

$$\mu_{orbital} = \pi r^2 \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) = \frac{evr}{2}. \quad (1.2)$$

Otro postulado de la teoría de Bohr es que el momento angular orbital del electrón (de masa m_e) está cuantizado según la relación

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1.3)$$

donde h es la constante de Planck y $n = 1, 2, 3, \dots$. Combinando las Ecuaciones 1.2 y 1.3 para $n = 1$ se obtiene

$$\mu_{orbital} = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (1.4)$$

para el momento magnético orbital de un electrón en la primer órbita de Bohr [12].

El otro momento magnético que posee el electrón es el originado por su momento angular de spin. El número cuántico de spin fue propuesto para explicar algunos resultados experimentales [13, 14] y suele explicarse a través de la analogía clásica con la rotación de una partícula alrededor de su propio eje. Esto es solo un modelo didáctico, ya que se desconoce si el electrón tiene un radio finito que permita esta rotación. Por esto, resulta más apropiado tratar al spin como una forma intrínseca de momento angular del electrón, diferente al momento angular orbital que pudiera poseer por su movimiento alrededor de un núcleo atómico. Se ha determinado de forma teórica y experimental que el momento magnético generado por el spin de un electrón es

$$\mu_{spin} = \frac{eh}{4\pi m_e}. \quad (1.5)$$

Esta cantidad es idéntica al resultado obtenido en la Ecuación 1.4. Se trata de una magnitud fundamental en el magnetismo y se utiliza como unidad. Se la denomina magnetón de Bohr (μ_B), y en unidades del SI está definida como

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}. \quad (1.6)$$

En ocasiones el análisis dimensional en magnetismo tiene ciertas dificultades, ya que el SI coexiste con otro sistema de unidades llamado cegesimal (cgs). En este otro sistema

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ emu} . \quad (1.7)$$

En muchos materiales los electrones están localizados sobre átomos o iones. Estas especies contienen múltiples electrones, cada uno con su spin y moviéndose en un orbital determinado. Cada uno de los momentos magnéticos asociados a estos movimientos es una cantidad vectorial, y el momento magnético de un átomo o ion provendrá de la suma de todos los vectores de momento magnético de todos sus electrones. De esto se desprenden dos situaciones posibles:

1. Los vectores de momento magnético de los electrones están orientados de tal modo que se cancelan completamente entre ellos. El momento magnético neto del átomo o ion es cero. Este es el caso de un átomo o ion con todos sus electrones apareados. Cuando todos los átomos o iones del material poseen esta característica, el material es diamagnético.
2. Los vectores de momento magnético de los electrones no se cancelan completamente. En este caso, el átomo o ion posee un momento magnético neto y, para simplificar, se dice que es un átomo o ion magnético. Se trata de especies que tienen al menos un electrón desapareado. La presencia de átomos o iones magnéticos en un material puede dar lugar a varios comportamientos, como el paramagnetismo (PM), ferromagnetismo (FM) o antiferromagnetismo (AFM), entre otros, que se discutirán más adelante. La diferencia entre estos estados está definida por la interacción y orientación relativa de los momentos magnéticos netos de cada átomo o ion.

Calcular el momento magnético neto de un átomo es posible para situaciones específicas y cuasi-ideales, como un gas monoatómico. Sin embargo, para conocer el momento magnético de los átomos o iones en un material se debe recurrir a la determinación experimental, ya que los cálculos a partir de primeros principios en general no son posibles [12]. El estado magnético de un sólido, ordenado o desordenado, es el resultado neto de interacciones en competencia, principalmente entre la energía térmica que tiende a desordenar el sistema y distintos acoplamientos que tienden a ordenarlo [15].

Experimentalmente, cuando un material es sometido a un campo magnético aplicado (H), la respuesta observada se denomina inducción magnética (B). Esta respuesta depende de cada material y está dada (en unidades cgs) por la ecuación

$$B = H + 4\pi M , \quad (1.8)$$

donde M es la magnetización del material. Si bien estas cantidades son vectoriales, se tratan como escalares ya que esta simplificación resulta conveniente para interpretar los resultados obtenidos con las técnicas de medición empleadas. M puede estar definida como cantidad de momento magnético por unidad de volumen (emu/cm^3), masa (emu/g) o cantidad de materia (emu/mol). Como M depende de H , para analizar los resultados observados se puede utilizar el cociente entre ellos, a veces definido como susceptibilidad magnética (χ),

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (1.9)$$

A una cierta temperatura T , estas magnitudes dependerán de los momentos magnéticos individuales de los átomos o iones constituyentes del material y de la interacción y orden relativo entre esos momentos magnéticos. Luego, para obtener información sobre las propiedades magnéticas de un material, importa tanto la magnitud de M y χ , como su variación con H y T [12, 16].

Dentro de los diferentes tipos de comportamiento que aparecen en los materiales magnéticos, el más frecuente es el paramagnetismo (PM). Cuando un material con esta propiedad se encuentra en ausencia de H , los momentos magnéticos se encuentran orientados al azar, como se puede observar en la Figura 1.1.a. Cada flecha en la Figura 1.1 representa el momento magnético de un átomo o ion. El desorden característico del estado PM se debe a que la interacción entre los momentos magnéticos individuales es muy débil, por lo que la agitación térmica los desordena de

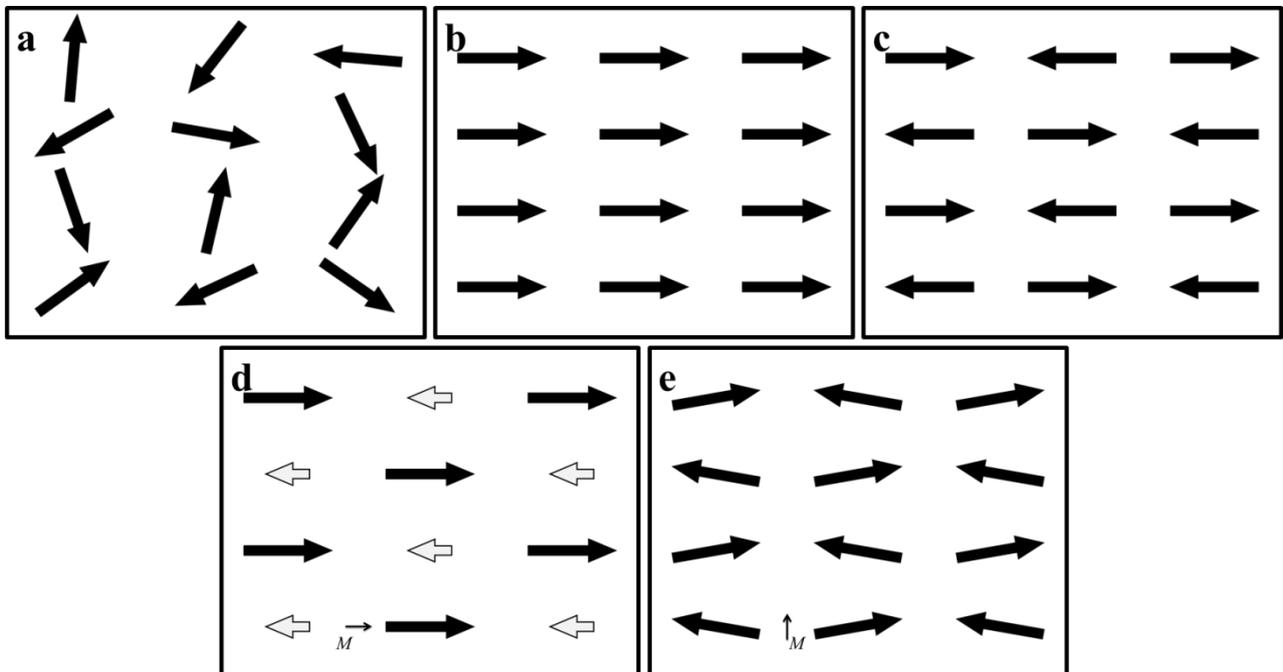


Figura 1.1 – Diagramas bidimensionales simplificados de órdenes relativos de momentos magnéticos en sustancias **a)** paramagnéticas (PM) (en ausencia de H), **b)** ferromagnéticas (FM), **c)** antiferromagnéticas (AFM), **d)** ferrimagnéticas (FiM) y **e)** ferromagnéticas débiles (WFM). Diagramas **b)** a **e)** corresponden a lo que ocurre en los dominios dentro de un material. Cada flecha representa el momento magnético de un átomo o ion.

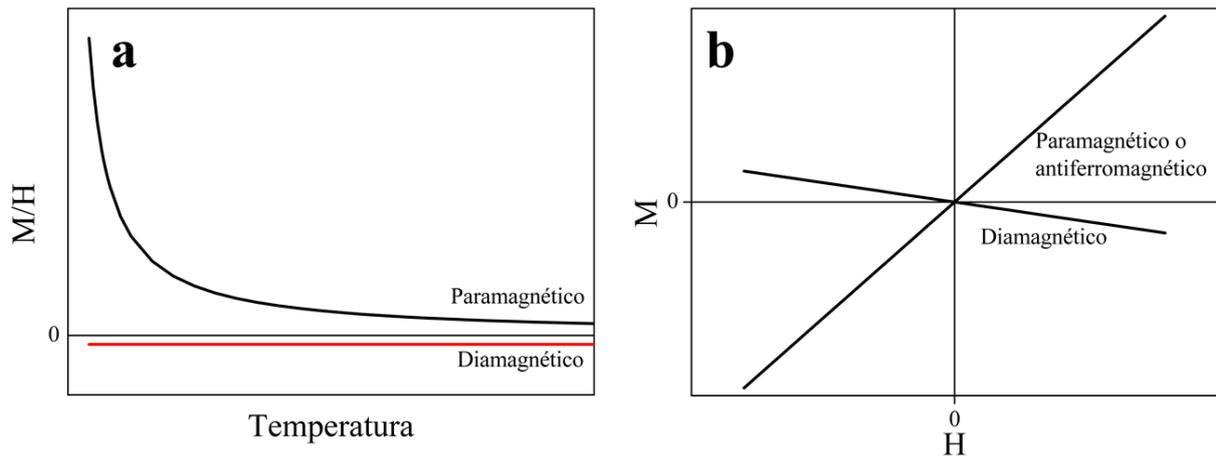


Figura 1.2 – a) Variación de M/H con T para materiales PM y diamagnéticos. b) Variación de M con H para materiales PM, AFM y diamagnéticos.

forma aleatoria. Cuando el material se somete a H , una fracción de los momentos magnéticos tenderá a alinearse con este campo magnético aplicado [16]. Al estar desordenados por su agitación térmica, la magnitud de la influencia de H sobre los momentos magnéticos diferirá según cuál sea la temperatura del sistema. Esto hace que M , y por lo tanto χ , tengan una dependencia con la temperatura, la cual fue observada por primera vez por Pierre Curie a fines del siglo XIX y quedó plasmada en su tesis doctoral de 1895. Esta relación está dada por una ley que lleva su apellido, que tiene la forma

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}, \quad (1.10)$$

donde C es la constante de Curie, que está relacionada con la magnitud de los momentos magnéticos individuales (μ_{eff}) [16]. El resultado experimental observado en estos casos se muestra en la Figura 1.2.a. Existe además una dependencia con H , ya que mientras más intenso sea el campo aplicado, mayor será también su capacidad para ordenar los momentos magnéticos individuales, lo que provocará un aumento en M . El resultado experimental observado al estudiar esta dependencia puede verse en la Figura 1.2.b.

El postulado de la ley de Curie fue netamente empírico durante algunos años, hasta que Paul Langevin propuso en 1905 un modelo clásico para explicar las observaciones de Curie, muy similar al comportamiento ya descrito para los materiales paramagnéticos [17]. El modelo propuesto por Langevin está basado en la presunción de que los momentos magnéticos individuales no interactúan entre ellos y que solo interactúan con H y con la agitación térmica, pero esto no es enteramente cierto. Entre 1906 y 1907, Pierre Weiss sugirió que los momentos magnéticos sí interactúan entre ellos, generando un hipotético “campo molecular” que actúa en simultáneo con H [18, 19]. Esto permitió explicar el comportamiento de algunos materiales que siguen una ley más general, con la forma

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T-\theta}, \quad (1.11)$$

que recibe el nombre de ley de Curie-Weiss. En este caso, θ es una constante con unidades de temperatura, a veces llamada constante de Weiss. θ es una medida de la fuerza de la interacción entre momentos magnéticos y es proporcional al “campo molecular” postulado por Weiss. Se puede ver rápidamente que en los materiales que responden a la ley de Curie, $\theta = 0$. Experimentalmente, un material paramagnético que siga la ley de Curie-Weiss verá desplazada la posición de su curva de magnetización en función de la temperatura hacia la izquierda o hacia la derecha según el signo de θ . Es importante notar que este campo molecular no es un campo magnético real, sino una fuerza de interacción que tiende a alinear u oponer los momentos magnéticos individuales respecto a H [12]. Debido a la relación inversa entre susceptibilidad y temperatura en ambos casos paramagnéticos, es frecuente que se recurra a gráficos de $1/\chi$ (H/M) en función de T para simplificar su análisis.

Hasta aquí se ha discutido el paramagnetismo asumiendo que los electrones responsables de los momentos magnéticos individuales están localizados sobre los átomos o iones del material. Sin embargo, en los materiales metálicos los electrones pueden desplazarse a lo largo del material, lo que genera su conductividad eléctrica característica. La aproximación de momentos magnéticos localizados será, entonces, errónea. En estos sólidos los electrones no ocupan orbitales atómicos, sino continuos de niveles conocidos como bandas, que surgen del solapamiento de múltiples orbitales atómicos. A mayor solapamiento entre los orbitales atómicos, más ancha será la banda que se forme. Estas bandas se llenan con el mismo criterio que los orbitales atómicos, ocupando primero las bandas de menor energía. Cuando se aplica un campo magnético, los electrones con momentos magnéticos paralelos al campo magnético aplicado tendrán menor energía que los que se encuentren alineados de forma antiparalela. Esto producirá una disminución de la energía de la banda que contiene electrones con momentos magnéticos paralelos y un aumento de energía de igual magnitud en la banda que contiene electrones con momentos magnéticos antiparalelos. Entonces, algunos electrones de la parte superior de la banda de mayor energía migrarán hacia la banda de menor energía. A su vez, esto resultará en una descompensación entre el número de momentos magnéticos paralelos y antiparalelos, lo que generará una magnetización neta en presencia de un campo magnético. Este fenómeno se conoce como paramagnetismo de Pauli, suele aparecer en metales y da lugar a una susceptibilidad magnética prácticamente independiente de la temperatura [16].

Otro posible ordenamiento de los momentos magnéticos individuales ocurre cuando se ubican de manera paralela entre ellos, todos en idéntico sentido. Este tipo de ordenamiento está esquematizado en la Figura 1.1.b y da lugar al comportamiento magnético llamado ferromagnetismo (FM). Una característica propia de un material FM es la aparición de una figura de

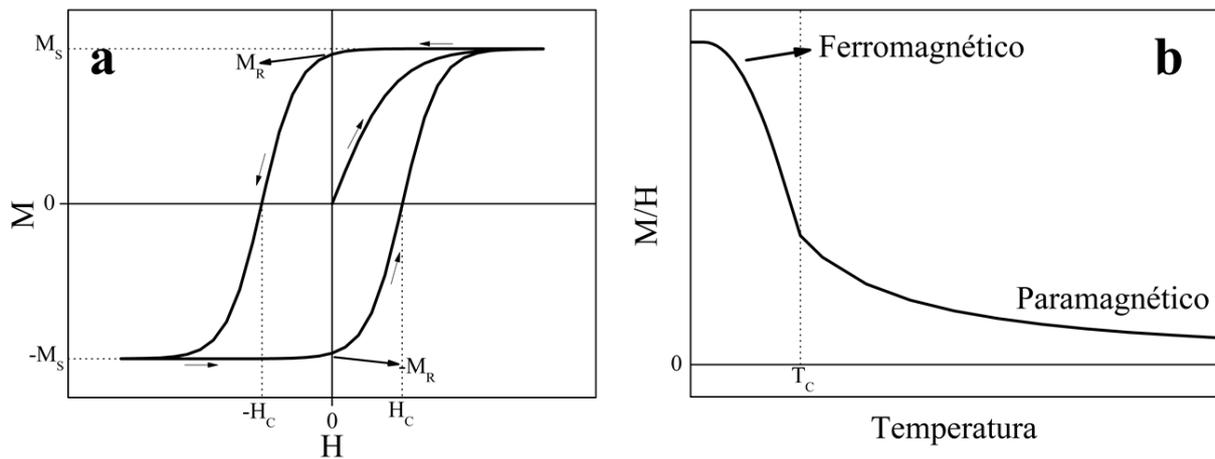


Figura 1.3 – a) Variación de M con H para materiales FM. b) Variación de M/H con T para materiales FM.

lazo, llamada ciclo de histéresis, cuando se realizan experimentos de M en función de H , (Figura 1.3.a). Un material FM que nunca fue expuesto a un campo magnético no posee inicialmente una magnetización neta, por lo que el ciclo que se observa en la medida de magnetización parte desde el origen. Este estado inicial sin magnetización neta en el material puede ser explicada por la existencia de dominios, regiones del material dentro de las cuales sí existe orden FM, pero cuyos momentos magnéticos netos no se encuentran alineados entre sí, sino dispuestos de forma aleatoria, cancelándose unos a otros como sucedía con la sumatoria de momentos magnéticos individuales en un material paramagnético. Al aplicar H , se observa un aumento en la magnetización debido a la orientación de los dominios magnéticos. Este aumento encuentra un valor máximo denominado magnetización de saturación (M_S), correspondiente al momento en el que todos los dominios magnéticos están orientados con sus momentos magnéticos de forma paralela. Al disminuir nuevamente el campo magnético, la magnetización disminuye pero no llega a cero a $H = 0$, sino que conserva un cierto valor llamado magnetización remanente (M_R), que ocurre porque los dominios conservan cierto orden. Para obtener $M = 0$ debe aplicarse un campo magnético de cierta intensidad en la dirección opuesta a la que se había magnetizado al material. A este valor de H se lo identifica como campo coercitivo o coercividad (H_C) [16]. Si se sigue aumentando H en esta dirección opuesta, se alcanza nuevamente el punto de saturación, ahora con un valor $M = -M_S$. Una vez alcanzada la saturación, si se invierte nuevamente la dirección de H , se puede completar el ciclo de histéresis (Figura 1.3.a).

Los materiales ferromagnéticos no poseen esta propiedad a todas las temperaturas. A temperaturas suficientemente altas, la agitación térmica supera la interacción entre los momentos magnéticos y lleva al material a un estado magnético desordenado, en el cual se comporta como en el caso paramagnético. La temperatura a la que ocurre esta transición se denomina temperatura de Curie (T_C). Esta transición puede ser identificada en una curva de magnetización en función de la

temperatura (Figura 1.3.b). Por encima de T_C , el material es PM, siguiendo una ley de Curie-Weiss con θ similar a T_C . Por debajo de T_C , la interacción entre los momentos magnéticos comienza a producir el orden colectivo en el material [16]. Este orden es mayor a medida que disminuye la temperatura debido a que la agitación térmica disminuye, aumentando la importancia relativa de la interacción entre los momentos magnéticos. Esto provoca un aumento en la magnetización neta del material, que a temperaturas muy bajas alcanza un valor de saturación cuando se ha ordenado la totalidad de los momentos magnéticos [12].

Este comportamiento colectivo de los momentos magnéticos necesita de la existencia de una interacción más fuerte que en el caso paramagnético. Fue Weiss nuevamente quien postuló una explicación para este fenómeno, proponiendo que el campo molecular al que se refería en su explicación del estado paramagnético también actuaba en el material ferromagnético y que esa interacción era tan fuerte que podía generar magnetización espontánea dentro de los dominios inclusive en ausencia de un campo magnético externo [18]. El origen físico del campo molecular puede conectarse con las diferentes fuerzas que gobiernan la interacción entre momentos magnéticos vecinos, que luego determinarán el orden magnético de un material. Las más simples de estas fuerzas son las llamadas interacciones de intercambio, que surgen como consecuencia de la superposición de funciones de onda atómicas y de la acción del principio de exclusión de Pauli en el orbital resultante. En este modelo, la interacción entre dos momentos magnéticos \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 puede ser descrita por el hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{intercambio} = -2 J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (1.12)$$

donde J_{12} es la constante de intercambio y estará determinada por la superposición de las respectivas funciones de onda. Esta interacción es prácticamente isotrópica, significando que solo depende de la orientación relativa y la distancia entre momentos magnéticos y no de la orientación de estos momentos respecto a la red cristalina que los contiene [20]. En los materiales iónicos, sin embargo, generalmente hay poco o nulo solapamiento entre los orbitales de los iones magnéticos. En este caso, la interacción ocurre por intermedio de otro átomo no magnético, generalmente un anión con configuración electrónica de capa completa. En esos casos se dice que la interacción es de superintercambio. En un material FM la constante de interacción de intercambio es positiva y favorece así un ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos vecinos, pero este no siempre es el caso.

El caso opuesto al FM es el antiferromagnetismo (AFM). En este ordenamiento los momentos magnéticos se orientan de manera antiparalela entre ellos, es decir, en la misma dirección pero con sentido opuesto. Este ordenamiento está diagramado en las Figuras 1.1.c y 1.4. La respuesta observada en la magnetización como función de la temperatura es diferente a la del caso FM y está

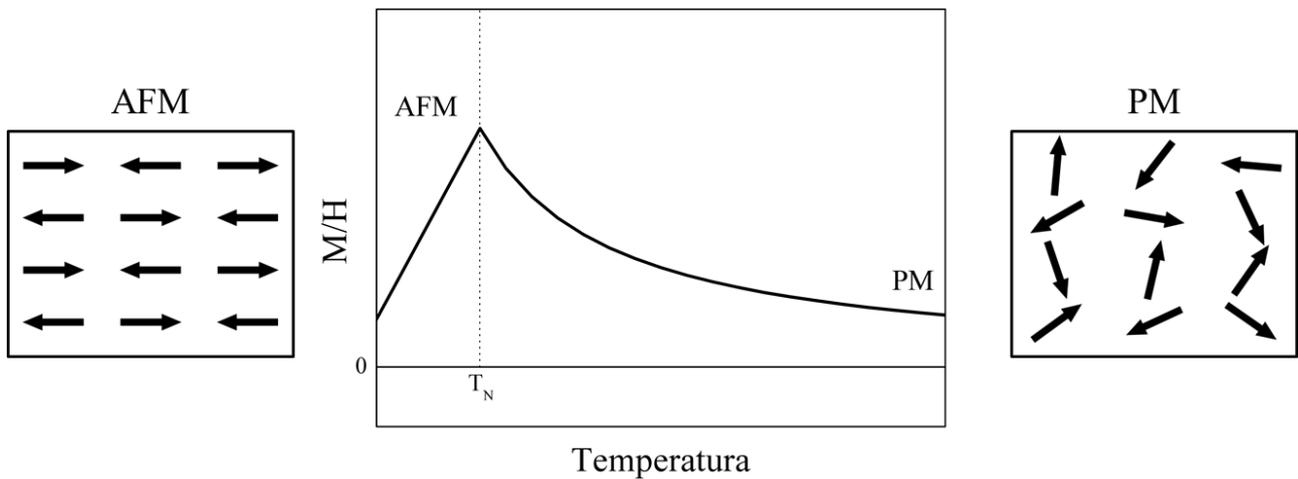


Figura 1.4 – Variación de M/H con T para materiales AFM y diagramas simplificados de los órdenes relativos de los momentos magnéticos individuales en cada estado. La línea de puntos indica la temperatura de Néel (T_N).

esquemática en la Figura 1.4. Por debajo de una temperatura de orden, que en el caso de los materiales AFM es llamada temperatura de Néel (T_N), la magnetización comienza a disminuir en vez de aumentar. La disminución se debe a que los momentos magnéticos individuales se cancelan entre ellos a medida que se ordenan de forma antiparalela. Por encima de esta T_N , el material es paramagnético. Particularmente, el material AFM en su estado PM responde a una ley de Curie-Weiss con un valor de θ negativo. Esto puede interpretarse como si el campo molecular se opusiera a H y desalineara los momentos en vez de orientarlos en la dirección del campo. Si se lo piensa a pequeña escala y de manera simplificada, el momento magnético de un átomo o ion provocaría que los momentos magnéticos de sus vecinos se orienten en la dirección opuesta [12]. Esta analogía no es más que otra manera de interpretar el accionar de la ya mencionada interacción de intercambio, que en el caso AFM opera con una constante de intercambio negativa, opuesto a lo que ocurriría en un material FM.

Un ordenamiento AFM puede ser descompuesto en una combinación de dos subconjuntos de momentos magnéticos (o subredes), agrupando por separado a los momentos magnéticos individuales según el sentido en el que estén orientados. Un caso particular del antiferromagnetismo aparece cuando estas dos subredes están integradas cada una por un tipo diferente de átomo o ion, con un momento magnético de diferente magnitud al otro. En ese caso, el ordenamiento antiparalelo no provocará su completa cancelación, ya que los momentos magnéticos están descompensados y habrá una magnetización neta resultante en el material. Esta situación da lugar al ferrimagnetismo (FiM), ordenamiento que está diagramado en la Figura 1.1.d junto a un vector que simboliza la magnetización resultante. Los materiales FiM presentan ciclos de histéresis al medir su magnetización en función de H , al igual que sucedía en el caso FM (Figura 1.3.a). Comparten además la característica de poseer una T_C por encima de la cual el sistema es paramagnético.

Hasta ahora, los ordenamientos descritos fueron definidos asumiendo que los momentos magnéticos pueden estar, en líneas generales, dentro de una de dos situaciones posibles: o distribuidos al azar (PM), o bien orientados a lo largo de una misma dirección (FM, AFM, FiM). Sin embargo, cuando los arreglos de átomos o iones son tridimensionales y con distintas distribuciones espaciales, pueden surgir órdenes magnéticos más complejos. Resulta de particular interés detenerse en uno de estos casos, diagramado en la Figura 1.1.e para un modelo bidimensional, donde los momentos magnéticos poseen cierta inclinación respecto a la dirección antiferromagnética principal en la cual están orientados. Esta inclinación suele denominarse *canting* (en inglés). En el ejemplo mostrado en la Figura 1.1.e, el *canting* ocurre de manera que existe una componente que no se cancela al sumar todos los momentos magnéticos. Esto dará lugar a una magnetización neta en el material, inclusive cuando las magnitudes de los momentos magnéticos de los átomos o iones son todas idénticas, y las componentes mayores están orientadas de forma antiferromagnética. A esta propiedad magnética se la llama ferromagnetismo débil (en inglés, *weak ferromagnetism*, abreviado como WFM). Un material con esta propiedad presentará ciclos de histéresis similares a los de un material ferromagnético cuando se mida su magnetización en función de H (Figura 1.3.a). La principal diferencia reside en que generalmente los momentos magnéticos netos del WFM involucrados son mucho más pequeños que en un estado FM, por lo que también lo será la magnetización observada, dando lugar a ciclos de histéresis de menor área.

El origen del *canting* puede rastrearse a interacciones complejas que determinan que la orientación relativa de los momentos magnéticos vecinos no sea estrictamente paralela o antiparalela, sino que se permite un continuo de posibilidades intermedias. La principal contribución a estas fuerzas es la interacción de intercambio antisimétrico anisotrópico, comúnmente conocida como interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Esta interacción es fuertemente dependiente de la simetría del sistema y de las posiciones de los átomos o iones del material, a diferencia del intercambio isotrópico descrito con anterioridad [21, 22]. El hamiltoniano de esta interacción de DM se escribe como

$$\mathcal{H}_{DM} = -2 \mathbf{D}_{12} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2), \quad (1.13)$$

donde \mathbf{D}_{12} es el vector de DM y contiene información sobre la ubicación relativa de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 , y está restringido por la simetría del material cristalino. Esta interacción favorece una orientación perpendicular de momentos magnéticos vecinos, por lo que estará en competencia con las interacciones de intercambio isotrópicas descritas anteriormente. De hecho, el ángulo que conforman dos momentos magnéticos interactuantes estará determinado por la relación entre $|\mathbf{D}_{12}|$ y J_{12} . En particular, cuando $|\mathbf{D}_{12}| \gg |J_{12}|$, el ángulo tiende a 90° y cuando $|\mathbf{D}_{12}| \rightarrow 0$, el ángulo tenderá a 0° para $J_{12} > 0$ (ordenamiento paralelo, FM) y a 180° para $J_{12} < 0$ (ordenamiento antiparalelo, AFM) [20].

En ocasiones, los diferentes arreglos de átomos o iones magnéticos pueden conducir a una situación donde existan múltiples interacciones en competencia actuando sobre un momento magnético particular, como sucedía en el caso del ferromagnetismo débil. En ciertas ocasiones, no será posible para un momento magnético adoptar una orientación tal que permita minimizar todas las energías de interacciones con sus vecinos. Esto suele conducir a la aparición de estados magnéticos degenerados donde más de un ordenamiento magnético es posible, lo que afecta el orden magnético de largo alcance. A este fenómeno se lo conoce como frustración magnética [23]. Los sistemas magnéticamente frustrados pueden dar lugar a órdenes no colineales, como triángulos, hélices o espirales. Mayores frustraciones pueden llevar a casos más extremos donde no existe orden de largo alcance, como los vidrios de spin (*spin glass*, en inglés), cuyos momentos magnéticos individuales se encuentran orientados al azar (como en un material paramagnético) pero estáticos en un sentido determinado [24].

Materiales magnetoeléctricos y multiferroicos

Un material magnetoeléctrico (ME) posee un acoplamiento entre su campo eléctrico y su campo magnético [25]. Este acoplamiento permite el control de la polarización eléctrica (P) con un campo magnético externo (H) y la manipulación de la magnetización (M) mediante la aplicación de un campo eléctrico (E). La coexistencia de orden magnético y eléctrico trae aparejadas nuevas propiedades físicas y ofrece posibilidades para nuevos dispositivos, más aún cuando estas propiedades se encuentran correlacionadas [26, 27]. El acoplamiento magnetoeléctrico puede existir independientemente de cuál sea la naturaleza del orden magnético y eléctrico. Este acoplamiento puede surgir de forma directa, o de forma indirecta a través de tensiones y deformaciones de la red cristalina [28].

Algunas de las diferentes formas de orden magnético fueron discutidas en la sección anterior. Dentro del orden eléctrico, resulta de particular interés la aparición del fenómeno conocido como ferroelectricidad (FE). Esta propiedad puede entenderse de manera análoga al ferromagnetismo, como se muestra en una comparación simplificada en la Figura 1.5. Mientras que un material FM posee una magnetización neta, el material FE posee una polarización eléctrica neta, debida al desplazamiento relativo de aniones y cationes, que genera cambios en la distribución espacial de la carga [26]. En el ejemplo de la Figura 1.5.a, es el catión central el que está fuera del centro del octaedro, pero la polarización también podría surgir por el desplazamiento asimétrico de los aniones respecto al catión central. Un material FE presenta histéresis en P en función de E , al igual que lo

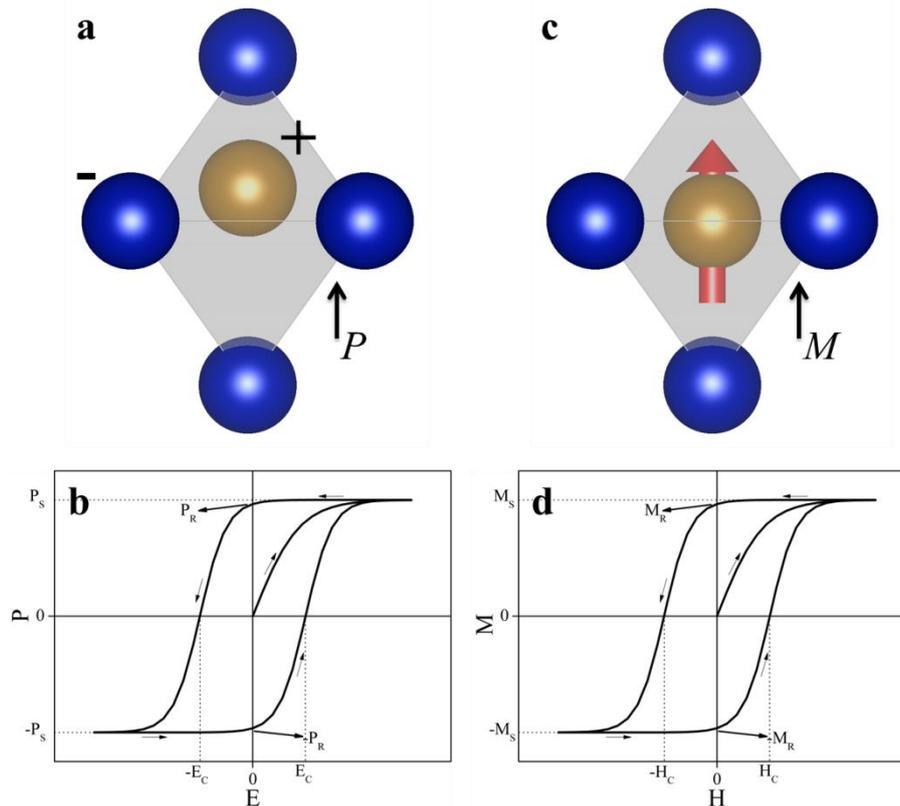


Figura 1.5 – Vista lateral de octaedros con un catión central (marrón) coordinado por aniones (azul) con **a)** polarización eléctrica neta y **c)** magnetización neta. **b)** Variación de P con E para materiales FE. **d)** Variación de M/H con T para materiales FM.

hace M de un material FM en función de H . La comparación entre ambos casos (FE y FM) se muestra en la Figura 1.5.

Los materiales que poseen en simultáneo orden FM y FE han sido considerados buenos candidatos para tener una respuesta ME considerable, debido a que estas dos propiedades se manifiestan con grandes susceptibilidades magnéticas o eléctricas, respectivamente [29]. Cuando un material posee dos o más propiedades de tipo ferroico, se lo llama multiferroico [30]. Cabe destacar que esta clasificación no está restringida únicamente a la coexistencia entre FM y FE, ya que también incluye a la ferroelasticidad y la ferrotoroidicidad. En algunas revisiones recientes, también se ha incluido al orden antiferroico en la clasificación [28]. La coexistencia de las propiedades ferroicas en el material multiferroico no implica necesariamente que haya acoplamiento entre ellas y, de existir acoplamiento, puede ser pequeño en magnitud [25].

El magnetismo y la ferroelectricidad encuentran múltiples usos tecnológicos en la actualidad, lo que convierte a los materiales magnetoeléctricos y multiferroicos en uno de los focos de atención más importantes del diseño y síntesis de nuevos materiales. Algunas de sus posibles aplicaciones incluyen transformación de energía, generación y procesamiento de señales y almacenamiento de información [31]. Es en el área de almacenamiento de información donde se encuentra el uso más

promisorio, ya que el acoplamiento entre magnetización y polarización podría permitir escribir información con un campo eléctrico y leerla con un campo magnético [28]. Recientemente, los materiales magnetoeléctricos han sido sugeridos como componente fundamental en el diseño de transistores con una lógica diferente a los de tipo CMOS utilizados actualmente, lo que permitiría mayor eficiencia, menores voltajes de funcionamiento y mayor densidad de procesos lógicos [32].

El acoplamiento magnetoeléctrico puede ser medido de forma indirecta realizando curvas de magnetización en las cercanías de temperaturas de transición ferroeléctrica, o con mediciones del valor de la constante dieléctrica alrededor de temperaturas de transiciones magnéticas. Las mediciones directas son difíciles de realizar, ya que implican la observación de la respuesta magnética frente a un campo eléctrico aplicado, o la respuesta eléctrica frente a un campo magnético aplicado, por lo que se requieren experimentos complejos con resultados difíciles de interpretar [28, 33].

Uno de los materiales multiferroicos más estudiado es el óxido BiFeO_3 , que posee estructura de perovskita. En 2003 se descubrió que films delgados de este material poseían una polarización ferroeléctrica grande a temperatura ambiente, en simultáneo con una importante magnetización del material [34]. Este fue uno de los primeros materiales que presentaban buenas propiedades multiferroicas y magnetoeléctricas con potenciales aplicaciones tecnológicas [31]. Otro material magnetoeléctrico relevante es TbMnO_3 , que también adopta una estructura de perovskita. Este óxido presenta una serie de transiciones magnéticas, en las cuales la subred de cationes Mn^{3+} cambia su orden magnético de largo alcance. Una de estas transiciones ocurre a 27 K, lo que coincide con la aparición de una polarización eléctrica producto de un desplazamiento de los cationes Tb^{3+} . La orientación de esta polarización puede ser controlada con la dirección del campo magnético aplicado [35]. Posteriormente se pudieron observar propiedades similares en DyMnO_3 [36].

Recientemente, se ha descubierto ferroelectricidad en perovskitas ortorrómbicas de otras dos familias, las ortocromitas (RCrO_3) y ortoferritas (RFeO_3), donde R es itrio o un lantánido. En estos materiales, el origen de la ferroelectricidad está vinculado al orden WFM, aunque los mecanismos que le dan origen son diversos, como también sus respuestas magnetoeléctricas. En GdFeO_3 , por ejemplo, se detecta ferroelectricidad por debajo de la T_N de orden AFM en la subred de Gd^{3+} ($T < 2,5$ K), causado por un desplazamiento de los iones Gd^{3+} debido a sus interacciones de intercambio con la subred de Fe^{3+} , con orden WFM. Al aplicar un campo magnético, el orden de los cationes Gd^{3+} pasa de AFM a FM y se suprime la polarización ferroeléctrica. Esto indica la existencia de un acoplamiento magnetoeléctrico [37]. En DyFeO_3 ocurre la situación inversa, donde la ferroelectricidad está inducida por el cambio de estructura magnética provocado por la aplicación

de campo magnético por debajo de 4 K [38]. Otro ejemplo reciente es SmFeO_3 , donde se ha observado ferroelectricidad a temperaturas mucho más altas ($T < 670$ K) coincidente con el comienzo del orden WFM de la subred de Fe^{3+} [39]. Sin embargo, los mecanismos que generan este fenómeno no están completamente claros y han sido criticados por otros autores y posteriormente reinterpretados [40, 41]. En cuanto a las ortocromitas, se ha observado la aparición conjunta de polarización eléctrica y orden WFM de la subred de Cr^{3+} por debajo de la T_N en SmCrO_3 , ErCrO_3 [42, 43], LuCrO_3 [44] e YCrO_3 [45]. Estos últimos dos compuestos llaman la atención debido a que poseen un catión no magnético acompañando al cromo, por lo que no se puede explicar el origen de la ferroelectricidad por las interacciones de intercambio de R^{3+} . Se ha observado también ferroelectricidad en la solución sólida $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, con el agregado de que las temperaturas de transición ferroeléctrica pueden sintonizarse variando la proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} . En este caso, el arreglo desordenado de cationes con momentos magnéticos no equivalentes provoca desplazamientos diferentes de los aniones O^{2-} , generando polarizaciones locales [42, 46]. Posteriormente se han sintetizado otras perovskitas $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ con cationes R^{3+} magnéticos y se han obtenido resultados similares, lo que confirma que el origen de la polarización se debe al desorden de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ [47, 48]. Otro descubrimiento relacionado es que la sustitución parcial de un R^{3+} por otro también permite sintonizar el acoplamiento magnetoeléctrico en estas perovskitas [49].

En todos los ejemplos citados (GdFeO_3 , DyFeO_3 , SmFeO_3 , SmCrO_3 , ErCrO_3 , LuCrO_3 , YCrO_3 , $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$) se desprende que el orden magnético es fundamental para lograr la polarización ferroeléctrica y que en estos casos el orden eléctrico y el orden magnético se encuentran fuertemente acoplados. Es destacable que todos los casos presentan cierto grado de frustración, con diferentes interacciones en competencia y órdenes magnéticos complejos [26]. Como los acoplamientos magnetoeléctricos están determinados por la estructura y simetría de un cristal, pequeñas modificaciones pueden alterar, eliminar o permitir estos efectos [28]. Desde esta perspectiva, la frustración interviene causando variaciones locales de la magnetización [26]. Por lo tanto, resultará de interés conocer en detalle las fases magnéticas de un material en función de la temperatura y campo magnético aplicados, así como también las estructuras magnéticas específicas de cada una de estas fases.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo doctoral consiste en la obtención de nuevos materiales con potenciales propiedades magnéticas y eléctricas de interés tecnológico mediante la utilización de técnicas conocidas de diseño y síntesis de materiales sólidos inorgánicos. En particular, la estrategia elegida para la sintonización de las diferentes propiedades físicas de interés es la sustitución progresiva de cationes, con la finalidad de producir, caracterizar y cuantificar cambios al alterar de forma gradual la estequiometría del material diseñado.

Objetivos específicos

- Diseñar y sintetizar nuevos materiales sólidos inorgánicos cristalinos a partir de la modificación de la fórmula química de materiales conocidos con propiedades de interés científico y tecnológico. Estas modificaciones se enfocarán en la sustitución de un catión por otro de comportamiento similar.
- Caracterizar las estructuras de los materiales obtenidos mediante métodos de difracción (rayos X de polvos y/o neutrones de polvos).
- Caracterizar las propiedades físicas de interés en los materiales sintetizados. Relacionar los cambios observados con las variaciones químicas y estructurales entre los diferentes materiales.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se detallan las técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo los objetivos planteados. En primer lugar, se comienza por las dos principales técnicas de síntesis con las cuales se fabricaron los materiales diseñados. A continuación, se hace un breve recorrido por las técnicas de caracterización que generaron los resultados discutidos en esta tesis doctoral. Se pone especial foco en las técnicas de difracción, fundamentales para el estudio de la estructura de los materiales.

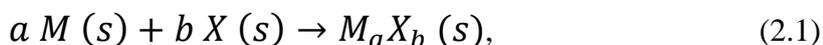
Métodos de síntesis

Síntesis en ampollas evacuadas

El método de síntesis más utilizado en el área de los materiales inorgánicos sólidos siempre ha sido el método cerámico. Este método consiste tradicionalmente en la molienda de polvos de óxidos, carbonatos, oxalatos u otras sales que contienen los elementos relevantes, generalmente seguido de la compactación de esta mezcla en una pastilla o *pellet*. Esta mezcla es luego sometida a uno o más tratamientos térmicos a alta temperatura hasta obtener el material deseado [50, 51]. Este tratamiento térmico puede realizarse de diferentes formas y en diversos dispositivos, pero en general siempre ocurre con alguna atmósfera presente. Esta atmósfera será fundamental, ya que constituye el medio en el que ocurre la reacción. En el caso de la síntesis de óxidos, el oxígeno presente en la atmósfera es usualmente una fuente de aniones óxido para el material. Sin embargo, la presencia de oxígeno resulta inconveniente cuando se intentan obtener materiales que no contengan aniones óxido u oxoaniones, o cuando se intenta tener un control preciso de los estados de oxidación de los metales presentes en el material. En estos casos, se puede recurrir a algunas alternativas para extraer o desplazar el oxígeno del medio de reacción. Uno de los principales recursos es la aplicación de un flujo constante de un gas inerte o levemente reductor (N_2 , Ar,

mezclas de H₂ y Ar) durante el tratamiento térmico, para así desplazar al oxígeno del medio de reacción.

Para la obtención de materiales que no posean oxígeno, en ocasiones es necesario adoptar un método de síntesis que pueda asegurar la ausencia de este gas en el medio de reacción. Este es el caso de los calcogenuros metálicos, ya que azufre, selenio y telurio reaccionan fácilmente en presencia de oxígeno para formar los respectivos óxidos u oxoaniones. Las reacciones en las que participen estos elementos deberán ocurrir en un medio carente de oxígeno. Por lo tanto, una alternativa consiste en llevar a cabo la reacción en un medio cerrado del cual se haya extraído la atmósfera de reacción. Para lograrlo, se colocan los reactivos de partida en una ampolla de un material inerte y resistente al tratamiento térmico y se evacúa el aire presente para que la reacción ocurra en vacío. Debido a la ausencia de una atmósfera que pueda intercambiar materia con los reactivos, todos los elementos que compongan el material deseado deben estar presentes en los reactivos de partida. Además, cualquier especie adicional que esté presente no podrá escapar del medio de reacción y debería extraerse posteriormente si no se incorporó al material sintetizado. Por este motivo, la estrategia más directa para conseguir materiales mediante este método de síntesis consiste en la mezcla de cantidades estequiométricas de los elementos que constituyen el material. En particular, la reacción para sintetizar un calcogenuro metálico M_aX_b puede ser expresada de la forma:



donde M es un metal y X azufre (S), selenio (Se), o telurio (Te) en su forma elemental. Este método de síntesis es una variación de la síntesis cerámica tradicional ya descrita, donde las sales u óxidos de partida son reemplazadas por los elementos correspondientes. La molienda de cantidades estequiométricas de polvos finos de los reactivos se realiza en un mortero de ágata y la mezcla obtenida se compacta a presión en una pastilla con forma de disco. Esta pastilla es colocada en el interior de un tubo de cuarzo, que posteriormente es conectado a una línea de vacío de laboratorio, que se muestra en la Figura 2.1. El proceso de evacuación se realiza en dos etapas. En primer lugar, se conecta la ampolla conteniendo la muestra a la línea de vacío en el conector indicado en la Figura 2.1.c y luego se realiza una evacuación mediante el uso de una bomba de vacío mecánica. A continuación, se procede con una segunda etapa de extracción de gases mediante el uso de una bomba difusora de aceite. La menor presión que se alcanza en este proceso está en el orden de 10⁻³ Torr [51]. Posteriormente se realiza el sellado y corte de la ampolla utilizando un soplete de gas natural-oxígeno. Esto resulta en la obtención de una ampolla evacuada y sellada con la pastilla de mezcla de reactivos en su interior. Cualquier reacción que ocurra a continuación no intercambiará



Figura 2.1 – Fotografía de la línea de vacío utilizada para evacuación de ampollas para reacciones de síntesis elemental. **a)** Conexión a bomba de vacío mecánica. **b)** Bomba difusora de aceite. **c)** Tubo y conector para acople de ampollas.

materia con el medio que rodea a la ampolla. De esta manera se protege a los elementos de posibles reacciones con el oxígeno atmosférico.

El tratamiento térmico es la etapa donde ocurre la reacción para obtener el material deseado, por lo que el control preciso de este paso es de fundamental importancia. Estos tratamientos se efectúan en muflas siguiendo programas específicos conocidos como rampas de calentamiento. Una rampa de calentamiento común consiste en un período de calentamiento con velocidad constante hasta alcanzar la temperatura de tratamiento, seguida de una estadía a dicha temperatura por cierto tiempo en el que ocurre la reacción. A continuación, se procede con el enfriado de la muestra, también a velocidad constante y definida en la mayoría de los casos. Las velocidades, duraciones y temperaturas de los diferentes pasos son las variables a modificar para ajustar el experimento a las necesidades de la reacción. En algunos casos puede ser necesaria la inclusión de estadías intermedias adicionales para facilitar reacciones que ocurren de forma gradual o en etapas. En este tipo de síntesis, los puntos de fusión de los reactivos y los productos son de sumo interés para determinar las temperaturas de consigna en la rampa de calentamiento, ya que en cercanías del estado líquido se facilita la difusión de los reactivos [51]. Una vez concluido el tratamiento térmico se abre la ampolla y se extrae el sólido resultante de la síntesis para proseguir con su caracterización.

Síntesis por método sol-gel

El método sol-gel es un método muy importante en la síntesis de óxidos inorgánicos sólidos. Consiste en la formación de un precursor reactivo que sirve como punto de partida para obtener el producto final. Es un método de varias etapas que parte de una solución de múltiples componentes y progresa con un aumento de viscosidad de esa solución hasta formar un gel [50, 51]. Las diferentes etapas pueden a su vez ser modificadas de muchas maneras. La elección de reactivos de partida, solventes y ligandos de cada etapa determinará con exactitud como ocurrirá la reacción y las características del precursor que se obtenga.

Este método de síntesis presenta algunas ventajas respecto de la síntesis cerámica tradicional mencionada anteriormente. La principal de estas ventajas es que el método sol-gel no tiene los problemas de difusión típicos de las reacciones en estado sólido. El mezclado homogéneo que se obtiene formando el precursor a partir de una solución consigue que los distintos cationes metálicos se encuentren aleatoriamente distribuidos en partículas de mucho menor tamaño, sorteando así el problema de la difusión. Al no contar con estas dificultades, el precursor permite obtener materiales utilizando temperaturas menores comparadas a las utilizadas en la síntesis cerámica tradicional, con la ventaja adicional de reducir los tiempos de reacción. En algunos casos, esto permite obtener materiales que no pueden conseguirse con otros métodos de síntesis por problemas como formación de otras fases o inestabilidad térmica del producto [52]. Otra ventaja del método sol-gel es que se logra una gran homogeneidad dentro del material, que resulta de particular interés cuando las mezclas contienen múltiples elementos que deben distribuirse en todo el sistema [50, 51].

En el caso de este trabajo de tesis doctoral, se utilizó una variante del método sol-gel conocida como método de Pechini, que se caracteriza por la utilización de ácido cítrico (ácido 3-carboxi-3-hidroxipentanodioico) como agente acomplejante y polimerizante [53]. Este método fue adaptado y empleado para la síntesis de óxidos de metales de transición y lantánidos. El primer paso en este método consiste en la formación de una solución que contenga cationes de los elementos metálicos presentes en el material deseado en la correcta proporción estequiométrica. El solvente utilizado es agua y las especies catiónicas se incorporan en forma de nitratos u óxidos. En el caso de utilizar óxidos, se agrega un exceso de ácido nítrico para asegurar su completa disolución. Además, el agregado de ácido nítrico ayuda a evitar la formación de precipitados [54]. La solución se calienta y se añade ácido cítrico en exceso, que como ya se ha mencionado, funcionará primero como agente acomplejante para favorecer la formación de una solución y luego como agente polimerizante para la formación del gel. El ácido cítrico posee un grupo funcional oxhidrilo y tres grupos funcionales carboxilo, lo que habilita una reacción de esterificación entre dos moléculas. Esto facilita la

formación de una red tridimensional que posteriormente dará lugar a la fase gel [52]. La solución se calienta en una plancha de laboratorio con la finalidad de reducir progresivamente la cantidad del solvente, provocando un aumento en la concentración efectiva de los solutos. A medida que se elimina el solvente, se empezarán a formar redes de coordinación cada vez más extendidas que contienen los metales distribuidos al azar, a la vez que también aumenta el grado de polimerización entre citratos. Todo este proceso es acompañado de un notable incremento de la viscosidad de la solución. Cuando la red se extiende a través del líquido, el sistema adquiere cierta rigidez, lo que indica la formación del gel [50, 51].

Una vez se ha formado el gel, se prosigue con el calentamiento para extraer la mayor cantidad de solvente posible. Durante esta deshidratación puede observarse la aparición de pequeñas brasas o incluso la formación de llamas. Esto se debe a una combustión que ocurre por la presencia de un agente oxidante (nitrato remanente) y los restos de compuestos carbonados combustibles (citratos o productos de su descomposición térmica). Cuando esto ocurre se está en presencia de una síntesis por combustión. En este caso, la oxidación exotérmica del gel permite obtener partículas pequeñas del óxido deseado o de precursores más cercanos a la forma final, por lo que en general no resulta perjudicial para obtener el material diseñado [50, 51].

Luego de este primer secado, se procede a colocar la mezcla obtenida dentro de una mufla para un tratamiento térmico con estadías en 120 °C para la eliminación completa del solvente y en 600 °C para la eliminación de especies volátiles producto de los remanentes de nitratos y ácido cítrico. Al final de este tratamiento térmico se obtiene el precursor reactivo, un polvo oscuro, de apariencia similar a una ceniza, que es molido hasta conseguir un polvo y compactado en pastillas de forma cilíndrica. Estas pastillas de precursor se colocan posteriormente sobre botes de alúmina en un horno tubular donde son sometidas a un último tratamiento térmico para obtener el material diseñado. En algunos casos puede ser necesario más de un tratamiento térmico hasta lograr el producto deseado con alta pureza.

El Grupo de Nuevos Materiales del INFIQC ha empleado este método de síntesis con anterioridad para la obtención de numerosos óxidos con estructura tipo perovskita, entre los cuales se incluyen $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ [9], $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{ReO}_9$ [55], $\text{La}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ (M = Nb y Ta) [56] y $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (R = Tm, Yb, Lu) [57].

Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X de polvos (DRXP) es la principal herramienta en el análisis de los resultados en la síntesis de nuevos materiales. La primera utilidad de esta técnica es determinar qué materiales cristalinos están presentes entre los productos de una síntesis, lo que indicará la efectividad del proceso de síntesis. Este primer paso de caracterización definirá si se debe repetir la síntesis o si se ha obtenido el material deseado. En caso de contar con una muestra pura, la DRXP permitirá obtener valiosa información estructural sobre el material, siendo la más importante la posición de los átomos o iones en la estructura. La DRXP es posible debido a que la longitud de onda de la radiación empleada es similar en orden de magnitud a la escala de distancias en la que se intenta estudiar el material [58].

Para poder entender el fenómeno de la difracción es conveniente partir de una breve descripción de la estructura del material. Una partícula de material cristalino está construida por un arreglo periódico ordenado de unidades que se repiten. En este orden regular puede identificarse la celda unidad como un paralelepípedo que contiene la mínima porción del sistema que puede replicar al cristal completo al repetirse de manera regular en todas las direcciones mediante traslaciones sucesivas. Todas las celdas son idénticas y su forma y simetría se repetirán a lo largo de todo el cristal. La celda estará determinada por sus parámetros de red, que son las longitudes de las aristas que definen este volumen (a , b y c) y los ángulos internos del paralelepípedo (α , β y γ). El contenido exacto de la celda estará determinado por la estequiometría del material, y la distribución de los componentes en su interior estará gobernada por las interacciones electrostáticas y enlaces químicos presentes entre ellos. Sin embargo, los principios generales de la difracción aplicarán independientemente de cuáles sean los contenidos de la celda unidad [59].

Cuando un átomo o ion es impactado por un haz monocromático de rayos X, sus electrones interactúan reemitiendo el haz en forma de una onda esférica, generalmente sin cambio de energía [59]. Se conserva así la longitud de onda (λ) incidente, lo que corresponde a un fenómeno de dispersión elástica. Sin embargo, como este átomo o ion dispersor es esférico con un volumen finito, habrá interferencia entre los rayos X dispersados por diferentes partes de la esfera, lo que generará una dependencia del poder de dispersión con el ángulo de dispersión 2θ . Este cambio en el poder de dispersión se manifiesta en el llamado factor de forma atómico (f_n), cuya dependencia angular se muestra en la Figura 2.2 para varias especies. En la misma figura se evidencia que existe

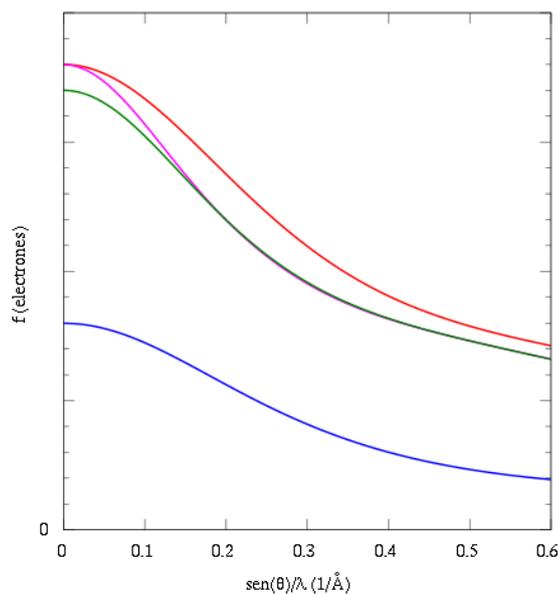


Figura 2.2 – Factor de forma atómico (f_n) en función de $\text{sen}(\theta)/\lambda$ para O (azul), Cl (verde), Cl (magenta) y K^+ (rojo).

una dependencia del factor de forma con el número y la distribución de electrones de la especie. Particularmente, para $\text{sen}(\theta)/\lambda = 0$, el factor de forma es proporcional al número de electrones [60].

Como se ha definido, un cristal se compone por un arreglo periódico de largo alcance de dispersores (átomos o iones). Cuando un frente de onda de rayos X sea dispersado por este arreglo periódico, cada uno de los dispersores generará una onda esférica, que interferirá de forma constructiva o destructiva con las generadas por dispersores vecinos, con un patrón particular que dependerá de la posición y distancia de los dispersores. Para simplificar el desarrollo matemático, podemos suponer que en el origen de cada celda unidad tenemos un punto de red [58]. Eligiendo conjuntos específicos de puntos de red, podemos definir familias de planos en la red cristalina, que serán nombrados con tres índices hkl , llamados índices de Miller. Los índices de Miller h , k y l están definidos como el número recíproco de la coordenada fraccional en la cual el plano intersecta a los ejes a , b y c de la celda unidad, respectivamente. Este modelo nos permite abarcar la difracción producida por un cristal en términos de una reflexión causada por una familia de planos cristalinos. Esta situación está diagramada en la Figura 2.3. Como puede observarse, entre la incidencia y reflexión del haz se genera una diferencia de caminos en dos haces reflejados por dos planos paralelos consecutivos. Esa diferencia de camino ($2x$) estará dada por la Ecuación 2.2:

$$2x = 2d_{hkl} \text{sen } \theta, \quad (2.2)$$

donde d_{hkl} es la distancia entre dos planos consecutivos de la familia hkl y θ el ángulo de incidencia y reflexión del haz. Para que la interferencia entre los dos haces sea constructiva y pueda producir una señal en un detector, la diferencia de caminos tiene que ser igual a un múltiplo entero de la

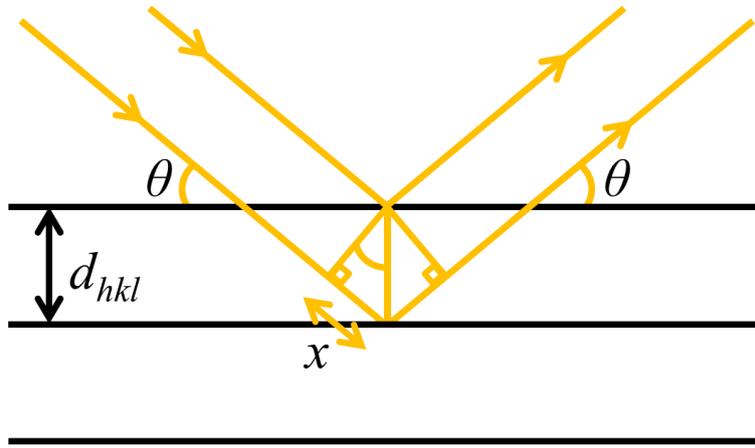


Figura 2.3 – Diagrama de la reflexión de Bragg generada por dos planos cristalinos paralelos separados por una distancia d_{hkl} .

longitud de onda ($n\lambda$). Igualando con el miembro derecho de la Ecuación 2.2, obtenemos la Ecuación 2.3, más conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta. \quad (2.3)$$

La ley de Bragg establece la condición que debe cumplirse para observar el haz difractado por el cristal, ya que en todos los otros casos la interferencia será destructiva y no se observará una señal. En general el entero n suele omitirse porque las reflexiones con diferencias de camino de $n > 1$ son indistinguibles de reflexiones provenientes de familias de planos separadas por una distancia d_{hkl}/n [60, 61].

La ley de Bragg permite determinar a qué distancia interplanar corresponde cada reflexión en un patrón de difracción, pero no nos da información sobre el contenido de la celda unidad o la posición de los dispersores. Para poder extraer esta información es necesario entender cuál es la relación entre la intensidad (I_{hkl}) de una reflexión y la estructura del material. Como ya se ha mencionado, la dispersión provocada por un único átomo n estará dada por su factor de forma atómico (f_n). En un arreglo regular de átomos deberemos considerar la interferencia entre los diferentes dispersores, por lo que todos los átomos de la celda unidad deben ser tenidos en cuenta. Esto se ve reflejado en el denominado factor de estructura (F_{hkl}) que computa estas interferencias, y que tiene la forma

$$F_{hkl} = \sum_n g_n f_n B_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n), \quad (2.4)$$

donde g_n representa el factor de ocupación (computa posibles vacancias, $g_n = 1$ para un sitio completamente ocupado), B_n es el factor de temperatura (describe la atenuación causada por el movimiento térmico del átomo o ion n) y x_n, y_n y z_n son las coordenadas fraccionarias dentro de la celda unidad del átomo o ion n [62]. Sin embargo, el factor de estructura no puede medirse de forma

directa, sino a través de la intensidad de las reflexiones. En el caso de un patrón de difracción de rayos X de polvos, la relación entre I_{hkl} y F_{hkl} está dada por la siguiente ecuación:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times |F_{hkl}|^2, \quad (2.5)$$

donde K es un factor de escala, p_{hkl} es el factor de multiplicidad (computa múltiples reflexiones equivalentes por simetría), L_{θ} es el factor de Lorentz (dependiente de la geometría experimental), P_{θ} es un factor de corrección por polarización del haz dispersado, A_{θ} es una corrección por absorción y T_{hkl} es el factor de orientación preferencial (corrige no aleatoriedad en la orientación espacial de los cristales en un polvo) [62]. Esencialmente, I_{hkl} es directamente proporcional a $|F_{hkl}|^2$. Esto representa un problema porque solo se puede extraer $|F_{hkl}|$ de un patrón de difracción, perdiendo información sobre la parte imaginaria de F_{hkl} . Esto se conoce como el problema de las fases y no puede ser resuelto de forma analítica, siendo necesario el uso de modelos computacionales complejos [60].

El proceso de obtener experimentalmente el patrón de difracción comienza con la producción de los rayos X. En el caso de los equipos de laboratorio convencionales, los rayos X se producen en una lámpara que funciona a partir del bombardeo de un ánodo metálico, típicamente cobre (Cu), cobalto (Co) o molibdeno (Mo), con un haz de electrones incidente que ioniza electrones de la capa $1s$ (K) del metal objetivo. Los rayos X se emiten cuando electrones de las capas $2p$ (L) o $3p$ (M) ocupan las vacancias generadas. Al haber dos orígenes posibles de los electrones, habrá también dos líneas espectrales generadas, $K\alpha$ ($L \rightarrow K$) y $K\beta$ ($M \rightarrow K$). La energía de cada transición será diferente dependiendo del metal objetivo, generando así diferentes λ . La radiación $K\beta$ es de menor intensidad que la línea $K\alpha$, por lo que se la elimina aplicando un filtro metálico que la absorba, cuya identidad dependerá del material del ánodo [60]. Cuando se observa con suficiente resolución, se puede diferenciar dos líneas espectrales dentro de $K\alpha$: $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. La relación de intensidad entre ellas es tal que $K\alpha_1/K\alpha_2 \approx 2$. Las λ características de cada ánodo y sus respectivos materiales de filtro están resumidos en la Tabla 2.1 [62, 63].

<u>Material del ánodo</u>	<u>Longitud de onda (Å)</u>				<u>Material del filtro de $K\beta$</u>
	$K\alpha$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$	
Cobalto (Co)	1,79030	1,788996(1)	1,792835(1)	1,62082(3)	Hierro (Fe)
Cobre (Cu)	1,54187	1,5405929(5)	1,5444274(5)	1,39225(1)	Níquel (Ni)
Molibdeno (Mo)	0,71075	0,7093172(4)	0,71361(1)	0,63230(1)	Zirconio (Zr)

Tabla 2.1 – Longitudes de onda (λ) y materiales de filtro de $K\beta$ para ánodos de uso frecuente. $K\alpha$ se calcula como el promedio ponderado de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ [62, 63].

Además, durante este proceso se produce otro tipo de emisión de rayos X, conocida como radiación de frenado (*Bremsstrahlung* en alemán), que es producto de la desaceleración de los electrones que colisionan con el campo eléctrico de los átomos metálicos del ánodo. Esta radiación

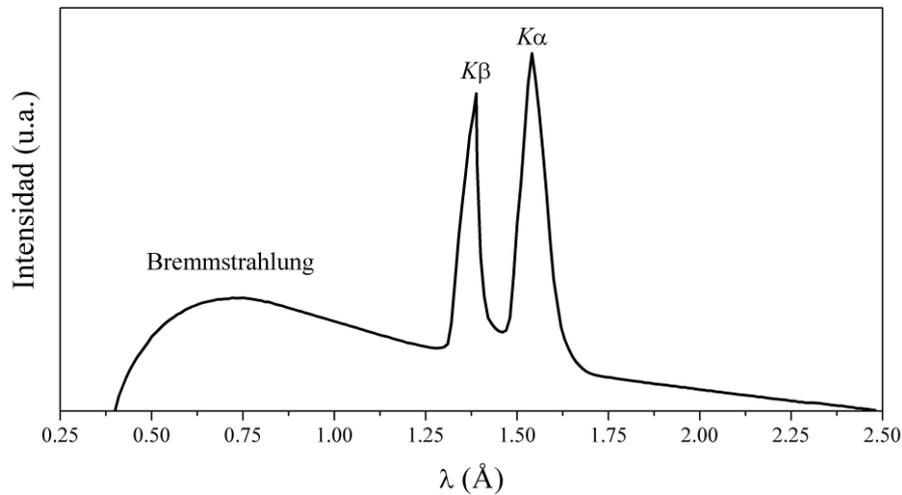


Figura 2.4 – Ejemplo de un espectro de emisión de rayos X de un ánodo de Cu.

conforma un espectro continuo que cubre un amplio intervalo de energías, y posee menor intensidad que las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ [64]. Una representación simplificada del espectro de emisión de rayos X de un ánodo de Cu se muestra en la Figura 2.4.

En general el experimento de DRXP en laboratorio se realiza en una geometría de reflexión, llamada de Bragg-Brentano, esquematizada en la Figura 2.5. En el caso de este trabajo de tesis la mayoría de los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X “PANalytical X’Pert Pro” perteneciente al INFIQC, equipado con un detector “PIXcel^{1D}”, utilizando una lámpara de ánodo de Cu. Los portamuestras utilizados son platinas de cuarzo de “difracción cero” y los experimentos fueron realizados a temperatura y presión ambiente. Otros patrones de DRXP fueron tomados en colaboración con la Dra. Christine Martin en un difractómetro “PANalytical X’Pert MPD” perteneciente al Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux del Ecole Nationale Supérieure d’Ingénieurs de Caen (CRISMAT-ENSICAEN), en Caen, Francia. En esta institución se tuvo acceso a dos difractómetros, uno de los cuales está equipado con una lámpara de ánodo de Co, un detector “X’Celerator” y una platina portamuestras giratoria que maximiza la

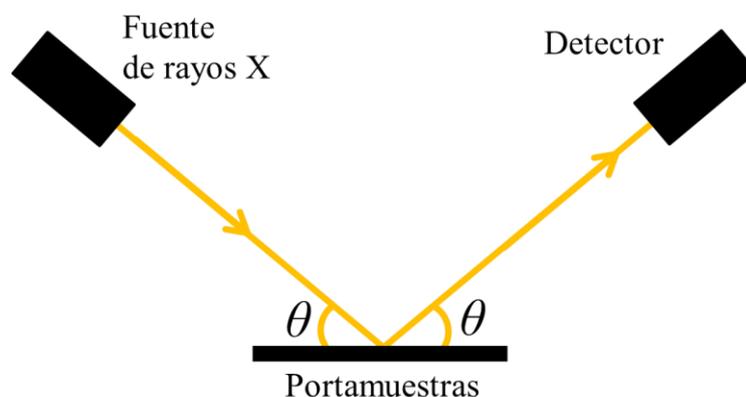


Figura 2.5 – Esquema descriptivo de la geometría de Bragg-Brentano.

cantidad de planos cristalinos en condición de difracción. El segundo equipo posee una lámpara con ánodo de Cu y un detector “PIXcel”. Finalmente, también se tuvo acceso a un difractor Phillips PW1800/10 situado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (LAMARX-FAMAF-UNC). Este equipo posee una lámpara de ánodo de Cu y un detector puntual.

Difracción de neutrones de polvos

Los fenómenos de difracción no están limitados a la radiación de rayos X. Se pueden realizar experimentos similares utilizando neutrones como radiación incidente, compartiendo buena parte de los formalismos ya expresados para rayos X. El neutrón es una partícula subatómica con masa $m_n = 1,6749273(3) \times 10^{-27}$ kg, carga cero y un spin de $\frac{1}{2}$ que le confiere un momento magnético neto de $-1,0418756(3) \times 10^{-3}$ μ_B . A partir de la relación de De Broglie ($\lambda = h/m_n v$, donde h es la constante de Planck y v la velocidad del neutrón) se puede calcular que un neutrón viajando a $2200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ tiene una longitud de onda de $1,8 \text{ \AA}$, similar a los rayos X, lo que lo hace adecuado para estudios estructurales. En general, para los experimentos de difracción de neutrones de polvos (DNP) se utilizan neutrones con λ entre $0,5$ y 3 \AA . Para que los neutrones tengan estas longitudes de onda, deben ser frenados respecto a la velocidad con la que son emitidos inicialmente. Esto se lleva a cabo en tanques moderadores que llevan el haz a energías ($k_B T$) correspondientes a temperaturas cercanas a ambiente, por lo que se los denomina neutrones térmicos [61, 65, 66].

Los neutrones son dispersados principalmente por los núcleos de los átomos o iones debido a la interacción vía fuerza nuclear fuerte [65]. Si el núcleo tiene un spin, entonces también existe una interacción electromagnética entre el neutrón y el núcleo, cuya magnitud dependerá del estado de spin nuclear. El poder de dispersión de un núcleo está reflejado en su longitud de dispersión coherente (b), que es análogo al factor de forma (f) en rayos X, y dependerá de las interacciones mencionadas. La distancia de acción de estas interacciones es muy corta, del orden de 1 fm , mucho más chico que la longitud de onda del neutrón. Por lo tanto, las intensidades de las reflexiones no dependerán de $\sin(\theta)/\lambda$ y no habrá variación angular de b como ocurría con f . Esto significa una ventaja de esta técnica por sobre los rayos X, ya que los picos a valores altos de 2θ no verán disminuida su intensidad y se obtendrá una mejor resolución en esa zona del patrón de difracción [65]. Una desventaja de esta técnica se desprende de la baja tasa de interacción entre los neutrones y los núcleos de la muestra analizada, por lo que en general se necesitan cantidades mayores de muestra y tiempos de conteo largos. Esta baja tasa de interacción le confiere al haz de neutrones un alto poder de penetración, por lo que los resultados observados corresponden a lo que ocurre en el

seno de la muestra. Esto es otra diferencia respecto a los rayos X, que tienen menor poder de penetración y por lo tanto confieren información sobre zonas cercanas a la superficie de la muestra [61, 65, 66]. El poder de penetración del haz de neutrones también resulta muy beneficioso a la hora de aplicar diferentes entornos de muestra para variar las condiciones de la medición, como por ejemplo criostatos y crio-hornos para variar temperatura, celdas de presión, o imanes para aplicar campos magnéticos.

El valor y signo de b dependerán de la estructura nuclear, por lo que puede variar significativamente entre elementos, e inclusive entre isótopos del mismo elemento [65]. Esto tiene algunas consecuencias importantes. En primer lugar, la técnica de difracción de neutrones permitirá diferenciar entre dos átomos o iones con número parecido o idéntico de electrones. En segundo lugar, como b no tiene correlación con Z , los elementos livianos pueden dispersar con intensidades similares a la de los elementos pesados. Esto permite una observación más precisa de elementos livianos y pesados en simultáneo, lo que no suele ser posible utilizando DRXP.

La principal ventaja de los neutrones es que al poseer spin y un momento magnético neto, interactuarán con los momentos magnéticos netos de los átomos o iones del material además de hacerlo con sus núcleos. Esto resulta de suma importancia, ya que es la única forma de observar directamente la estructura magnética que conforma el ordenamiento tridimensional de los momentos magnéticos individuales. El estudio de la estructura magnética de los materiales nació en conjunto con la DNP y hasta el día de hoy sigue siendo una de las principales aplicaciones de esta técnica [15]. En el caso de esta interacción, la longitud de onda de los neutrones y el tamaño de la densidad electrónica responsable de los momentos magnéticos son comparables, por lo que volverá a aparecer una dependencia angular similar a la que se observaba en f por el mismo motivo [65]. Esto significa que las reflexiones producidas por la estructura magnética del material serán más intensas a bajos ángulos. Estas reflexiones pueden coincidir con las que se observan en el patrón de difracción de los núcleos o aparecer en nuevas posiciones. Un prerrequisito para la determinación de la estructura magnética es conocer al mayor detalle posible la estructura nuclear, para poder distinguir apropiadamente cuáles son las contribuciones magnéticas en el patrón de difracción. Por este motivo, la DNP y la DRXP son técnicas complementarias a la hora de determinar completamente la estructura de un material [15]. Hasta hace relativamente poco tiempo, el análisis de estos datos se hacía por prueba y error, aunque en los últimos años han cobrado importancia métodos basados en el análisis de las simetrías del sistema, en conjunto con el uso de *software* especializado como BasIreps [67], JANA2006 [68] e ISOTROPY [69].

Los haces de neutrones necesarios para la DNP no pueden generarse en condiciones de laboratorio, por lo que debe recurrirse a grandes instalaciones para realizar estos experimentos. Esto

causa que las técnicas neutrónicas sean caras y de difícil acceso. La posibilidad de realizar experimentos en estas grandes instalaciones depende de la aprobación de una propuesta científica bien fundamentada. Existen dos métodos para producir neutrones en cantidad suficiente: mediante reactores nucleares, o mediante fuentes de espalación [65]. Durante el trabajo de tesis doctoral se tuvo acceso a instrumentos que utilizan neutrones producidos por ambos tipos de fuente, que serán brevemente reseñados a continuación.

Instrumento HRPT en SINQ, Paul Scherrer Institut

El Paul Scherrer Institut (PSI) es un instituto de investigación situado en Villigen, Suiza. En sus instalaciones funciona SINQ, una fuente de espalación. En el proceso de espalación los neutrones son producto de la colisión de un haz de protones acelerado contra un objetivo de metal pesado. En la actualidad el objetivo de SINQ es un arreglo de varas de plomo encerradas en tubos de zircaloy y enfriado con agua pesada [70]. Cuando los protones acelerados impactan con el núcleo de metal pesado, se induce una cascada intranuclear de partículas aceleradas, que llevan al núcleo a un estado excitado. Otras partículas secundarias (protones, partículas alfa) son emitidas y pueden inducir estados excitados en núcleos vecinos, propagando la espalación. Durante el proceso de desexcitación se emiten partículas de menores energías, en su mayoría neutrones [71]. Estos neutrones son frenados y termalizados en un tanque moderador, del cual son extraídos mediante guías para ser utilizados en los diferentes instrumentos. Las guías son tubos evacuados con alto vacío y los neutrones viajan por su interior por reflexión total en sus paredes.

El instrumento de DNP de PSI utilizado en este trabajo doctoral es el “*High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons*”, abreviado como HRPT [72]. HRPT es un difractómetro de alta resolución que utiliza un multidetector sensible a la posición de ^3He que captura 160° de rango angular de manera simultánea, con un paso angular de $0,1^\circ$. Además, este detector está posicionado sobre un colchón de aire que le permite moverse, disminuyendo el paso angular a $0,05^\circ$. Una fotografía de este instrumento puede verse en la Figura 2.6.a, junto a las descripciones de algunos de sus elementos. Las λ disponibles van desde 1,04 a 2,96 Å gracias al uso de un monocromador de germanio (Ge). Entre los entornos de muestra disponibles se destaca un criostato con rango de operación entre 1,5 y 315 K, que contiene en su interior un intercambiador de muestras automático con cinco posiciones. Dada la combinación de alto flujo de neutrones y alta resolución, este equipo puede realizar mediciones dinámicas y en función del tiempo, lo que permite medir patrones de difracción mientras se aplica un estímulo externo como un cambio en la temperatura [73]. Los portamuestras utilizados son cilindros de vanadio (V), ya que este metal

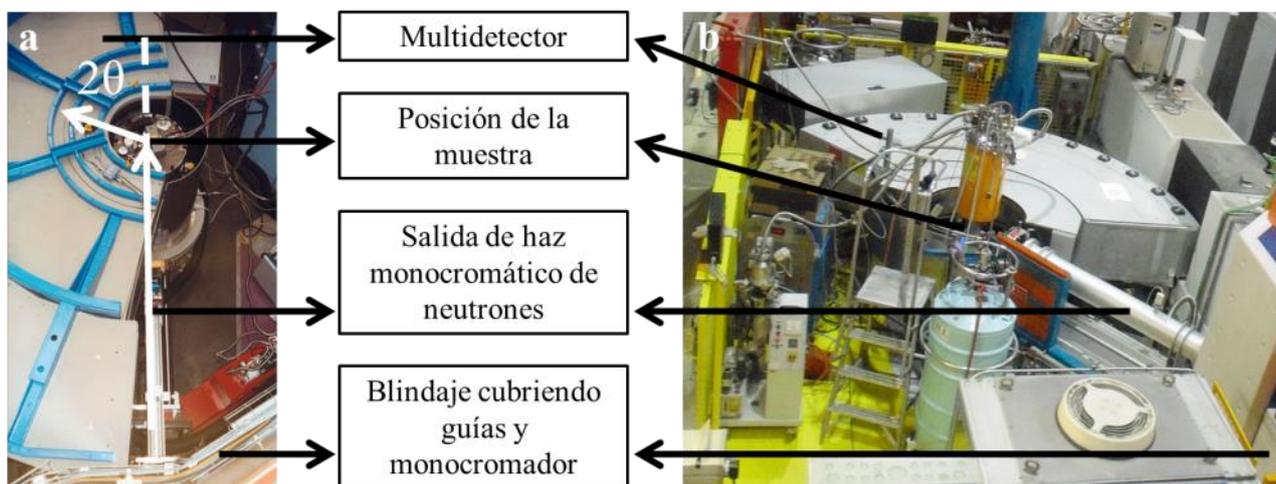


Figura 2.6 – a) Fotografía superior del instrumento HRPT en PSI. En blanco, esquematización del recorrido de un haz de neutrones difractado. Fotografía extraída de referencia [73]. b) Fotografía del instrumento D1B en ILL. Fotografía extraída de referencia [74].

posee un b coherente muy bajo y produce una difracción muy débil, lo que lo hace virtualmente transparente a los neutrones [65]. Esto aplica para todos los experimentos de DNP realizados en este trabajo.

En particular en este trabajo, el instrumento HRPT fue utilizado para obtener patrones de DNP a diferentes temperaturas estáticas para cuatro muestras de óxidos con estructura de perovskita pertenecientes a la familia $\text{RCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Para poder variar la temperatura se hizo uso del crióstato mencionado anteriormente. Las temperaturas de trabajo fueron elegidas en función de las transiciones magnéticas observadas en cada compuesto. Además, se pudo hacer uso del modo dinámico de HRPT para obtener mediciones de termodifracción para el compuesto $\text{HoCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

Instrumentos D1B y D2B en Institut Laue Langevin

El Institut Laue Langevin (ILL) es un instituto internacional que depende de un consorcio de países europeos. Está ubicado en Grenoble, Francia. Su fuente de neutrones es un reactor de fisión nuclear que utiliza ^{235}U altamente enriquecido como combustible para producir un flujo muy intenso. En particular, ILL posee el flujo de neutrones continuo más intenso del mundo en la actualidad. Dentro del reactor se ubica una serie de moderadores y reflectores que permiten obtener flujos de diferentes energías que son transportados mediante guías a los diferentes instrumentos [65].

D1B y D2B son dos de los cinco instrumentos de DNP disponibles en ILL, en los que se realizaron experimentos de este trabajo doctoral. D1B es un instrumento que depende conjuntamente del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Francia y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España, por lo que solo el 50% del tiempo está disponible para experimentos externos. Una fotografía del instrumento se incluye en la Figura 2.6.b. El diseño general es muy similar al de HRPT, como se puede observar en la comparación de la Figura 2.6. D1B es un difractómetro de alta intensidad, con un multidetector fijo de $^3\text{He}/\text{CF}_4$ sensible a la posición que cubre el rango angular entre $0,8^\circ$ y $128,8^\circ$, con un paso angular de $0,1^\circ$. Al recibir un alto flujo de neutrones, se pueden obtener patrones de difracción en tiempos muy cortos, lo que permite estudios dinámicos y en función del tiempo. Esta característica junto al uso de un criostato con rango de operación entre 1,5 y 350 K permiten realizar detallados experimentos de termodifracción. D1B también permite el uso de un criohorno con rango de operación entre 1,5 y 550 K. Las λ disponibles son $1,28 \text{ \AA}$ (monocromador de Ge) y $2,52 \text{ \AA}$ (monocromador de grafito pirolítico), siendo esta última la de mayor flujo de neutrones. La combinación de alto flujo de neutrones y la posibilidad de hacer experimentos dinámicos hacen de D1B un instrumento muy útil para el estudio de estructuras magnéticas y transiciones de fase [74].

D2B es un difractómetro que también tiene un alto flujo de neutrones, pero está optimizado para lograr altas resoluciones. Posee 128 detectores de ^3He ubicados cada $1,25^\circ$, lo que le permite cubrir un rango angular de 160° . Para obtener un patrón de difracción completo el arreglo de detectores se mueve 25 veces con un paso de $0,05^\circ$, lo que lleva alrededor de 30 minutos de tiempo de conteo. Estos conteos se repiten varias veces para mejorar la estadística del patrón de difracción. Una particularidad de este detector compuesto es su capacidad de registrar la señal de manera bidimensional, es decir, con resolución horizontal y vertical. Esto se traduce en un aumento del número de neutrones contados en casi un orden de magnitud que si solo se tomaran los neutrones en el plano de la muestra [75]. Las λ disponibles van desde $1,051$ a $3,152 \text{ \AA}$ gracias al uso de un monocromador de Ge, siendo $1,594 \text{ \AA}$ la λ óptima de mayor flujo. D2B cuenta con una mesa rotatoria donde se montan las muestras a medir en condiciones ambiente junto con los diferentes entornos de muestra. D2B es compatible con un criostato muy similar al mencionado en D1B [76].

En particular, en este trabajo los instrumentos D1B y D2B fueron utilizados para obtener patrones de DNP de muestras de óxidos con estructura de perovskita pertenecientes a las series $\text{TmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ y $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$. En D2B se realizaron experimentos a temperatura constante, mientras que en D1B se obtuvieron datos de termodifracción y también a temperatura constante. Para poder variar la temperatura se hizo uso de crióstatos en ambos instrumentos y de un criohorno

en el instrumento D1B. Nuevamente, las temperaturas para todos los experimentos fueron elegidas en función de las transiciones magnéticas observadas en cada compuesto.

Análisis de datos de difracción de polvos

Como hemos visto hasta ahora en secciones anteriores, los parámetros principales que resultarían de interés en los patrones de difracción serían la posición de los picos y sus intensidades. Los primeros métodos para el análisis de los datos de difracción se centraban mayormente en estos dos parámetros. Sin embargo, la forma de los picos también contiene información importante que se pierde si solo se toman intensidades integradas. A fines de la década de 1960, Hugo Rietveld propuso un método para el análisis de los datos de difracción experimentales que consiste en el ajuste de todo el perfil de un patrón de difracción [77]. Es un método computacionalmente exigente, pero maximiza la información que se puede extraer del dato experimental. Si bien este método requiere del conocimiento previo de un modelo estructural aproximado del material, la información que puede obtenerse es muy detallada y permite extraer datos que otros métodos de ajuste no ofrecen [62].

Para empezar a analizar los datos mediante este método, se tiene que elegir una función que pueda modelar la forma de los picos. Algunos efectos experimentales como tamaños de las diversas rendijas y la mosaicidad del monocromador*, así como la forma y cristalinidad de la muestra pueden afectar la forma de picos. Sin embargo, en líneas generales se puede aproximar la forma con una función basada en combinaciones de funciones gaussianas y lorentzianas, a la que puede introducirse una función de corrección por asimetría si fuese necesario. La función más extendida para el análisis de datos de DRXP y de DNP es una simple combinación lineal entre una función gaussiana y una lorentziana llamada función pseudo-Voigt. Una alternativa es usar funciones tipo Pearson VII, que también combinan funciones gaussianas y lorentzianas pero de forma no lineal [79]. Dentro de los diferentes parámetros que modelan la forma de un pico, se pone especial atención al ancho a media altura (*FWHM* por su sigla en inglés). Una forma frecuente para ajustar la dependencia angular del *FWHM* es utilizando las fórmulas derivadas por Caglioti et al. [80], definidas como

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

para la parte gaussiana de la función y

* La mosaicidad es el nivel de defectos en la estructura cristalina del monocromador. Un monocristal perfecto no es buen monocromador [78].

$$FWHM = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (2.7)$$

para la parte lorentizana de la función, siendo U, V, W, X e Y parámetros ajustables [77, 79, 80].

Una forma muy simplificada de expresar la contribución de todos los picos g al valor de cuentas observado y en el punto i es:

$$y_i = \sum_g w_{i,g} |F_g|^2, \quad (2.8)$$

dónde $w_{i,k}$ es una función de 2θ y contiene todos los parámetros que determinan la forma del pico (función elegida para el perfil, $FWHM$) y los demás factores que influyen la intensidad ya expresados en la Ecuación 2.5 y F_g es el factor de estructura correspondiente a la reflexión g , que contiene datos sobre la posición e identidad de los dispersores en la celda unidad. La sumatoria corre sobre todos los picos que pudieran tener una contribución a la intensidad en esa zona del patrón de difracción. Debido al rápido decaimiento de las funciones que se usan para modelar los picos, se limita su contribución a la sumatoria a una distancia de una vez y media el $FWHM$ a partir de su centro [77].

Habiendo definido así una gran cantidad de variables, el método prosigue ajustando por cuadrados mínimos todos estos parámetros, en un orden que dependerá de la estrategia del operador. Los parámetros ajustables pertenecen a dos grandes grupos. Por un lado se encuentran los parámetros que definen posición (los parámetros de celda a, b, c, α, β y γ , y correcciones al cero en 2θ) y forma de los picos (U, V, W, X, Y , parámetros de asimetría) y por otro lado los que definen las intensidades de las reflexiones, dependiendo del contenido de la menor porción de una celda unidad que pueda replicar el resto de la celda mediante operaciones de simetría (factores de temperatura, las coordenadas x, y, z de cada átomo, factores de ocupación). Adicionalmente, todo el patrón de difracción calculado es multiplicado por un factor de escala para que coincida con las intensidades observadas. El resto de la información necesaria para complementar la contenida en este segundo grupo es generada mediante la incorporación de las operaciones de simetría presentes en la celda unidad a la información ya explicitada. Teniendo todos estos parámetros en cuenta, la finalidad del ajuste por cuadrados mínimos en el análisis Rietveld consiste en minimizar el cuadrado de la diferencia entre la intensidad observada ($y_{i, obs}$) y la intensidad calculada ($y_{i, calc}$) para cada punto, es decir, minimizar la sumatoria

$$\sum_i w_i (y_{i, calc} - y_{i, obs})^2, \quad (2.9)$$

donde w_i es un factor de ponderación que en general está definido como el recíproco de la incerteza en los datos de difracción al cuadrado [77, 81].

Existen algunas figuras de mérito que permiten evaluar cuán bueno es un ajuste Rietveld. Estos índices son importantes para el usuario porque funcionan como guía sobre el grado de avance

del ajuste y la calidad del modelo estructural utilizado, pero también para los demás interesados en recurrir a un trabajo publicado, porque indican cuanta confianza puede tenerse en los resultados del análisis. El más directo de estos índices es el factor R de perfil ponderado, o R_{wp} , que está definido de la siguiente forma:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,calc} - y_{i,obs})^2}{\sum_i w_i (y_{i,obs})^2}}. \quad (2.10)$$

Como ejercicio teórico, puede suponerse que se cuenta con un modelo ideal que iguala con exactitud cada valor de $y_{i, obs}$. En ese caso, el valor promedio de $(y_{i, calc} - y_{i, obs})^2$ será igual a la incerteza al cuadrado y el numerador de cada término $w_i (y_{i, calc} - y_{i, obs})^2$ será igual a 1. Este sería el mejor valor posible para R_{wp} y se lo llama “mejor factor R_{wp} posible esperado”, o R_{exp} . Si N es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros ajustados, entonces [81]

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N-p}{\sum_i w_i (y_{i,obs})^2}}. \quad (2.11)$$

Tanto R_{wp} como R_{exp} están basados en el valor del perfil del patrón de difracción en cada punto, pero también puede diseñarse un índice basado en las diferencias entre las intensidades integradas observadas y calculadas de cada reflexión hkl . Este índice es llamado factor R de intensidad de Bragg, o R_B . La ecuación que lo define es

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl,obs} - I_{hkl,calc}|}{\sum_{hkl} |I_{hkl,obs}|}, \quad (2.12)$$

y en ocasiones resulta más conveniente para evaluar la calidad del modelo utilizado. Este factor puede limitarse únicamente a las reflexiones hkl generadas por la estructura magnética en los patrones de DNP, y en ese caso se lo llama factor R magnético, o R_{mag} , que permitirá evaluar estas contribuciones por separado.

Otro índice que se utiliza con frecuencia es χ^2 , a veces relacionado con la “calidad” o “bondad” del ajuste que está definido como

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2. \quad (2.13)$$

Durante el refinamiento, el valor de χ^2 comenzará siendo alto cuando el modelo utilizado para el ajuste Rietveld sea malo y decrecerá a medida que el modelo comience a adaptarse mejor a los datos experimentales. Esto lo convierte en un parámetro de referencia rápida para el usuario del método de Rietveld. Cabe destacar que un valor de χ^2 cercano a 1 no garantiza que el modelo sea absolutamente correcto, ya que puede haber varios modelos que produzcan ajustes similares. Sin embargo, se puede afirmar que con los datos disponibles no puede generarse un modelo más adecuado. Es importante tener en cuenta que el valor de los diferentes índices explicados no debe

ser tomado como único parámetro para determinar si el modelo utilizado en el ajuste es válido. Por encima de los valores observados en estos índices debe primar el sentido químico y matemático de los valores que adoptan los distintos parámetros que componen el modelo. Otro parámetro utilizado con frecuencia es exclusivamente visual, ya que se observa directamente la gráfica de $y_{i, obs}$ en función de 2θ superpuesta con el dato experimental y se evalúan las diferencias de manera cualitativa. Este último indicador depende del entrenamiento e intuición del usuario, por lo que se limita al uso informal [81]. Curiosamente, Rietveld ya hacía uso de esta forma de evaluación en las primeras versiones de software de su método de ajuste, pero dadas las limitaciones de *hardware* de la época, lo hacía imprimiendo en papel cada iteración del ajuste [77].

El método Rietveld requiere de costosos cálculos consecutivos para poder realizar el ajuste y su complejidad aumenta rápidamente a medida que se escogen más parámetros de ajuste. Para analizar con este método los patrones de difracción obtenidos se recurre al paquete de *software* FullProf Suite, que fue utilizado a lo largo de todo el trabajo de tesis doctoral para todos los experimentos de difracción. Este *software* consiste en un compilado de diferentes programas, entre los cuales se encuentran la interfaz gráfica WinPlotr [82], el programa para indexado de reflexiones TREOR [83], el programa de ajustes FullProf [84, 85] y el programa de análisis de simetría BasIreps, de particular utilidad para la determinación de estructuras magnéticas [67].

Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

La técnica de termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés) consiste en explorar la dependencia de la masa de una muestra en función del tiempo o de un cambio de temperatura. El resultado aparece como una función continua que puede mostrar caídas o subidas en la masa observada. Las caídas son interpretadas en términos de diversas descomposiciones del material donde se genere un gas como producto, mientras que las subidas están asociadas a la incorporación de nuevos átomos al material producto de su reacción con la atmósfera de calentamiento. Los cambios de temperatura se realizan de forma sistemática, con una pendiente bien definida, similar a las rampas de calentamiento para tratamiento térmico descritas en la sección “Métodos de Síntesis”. Los procesos de cambios de masa que se pudieran observar están definidos por sus masas y temperaturas iniciales y finales, independientemente de la dirección en la que ocurran. El valor de la diferencia de masas observado permitirá inferir cual es la reacción que está sucediendo, permitiendo cálculos cuantitativos. Las temperaturas de inicio y finalización son más difíciles de analizar, ya que en ocasiones pueden depender de la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula del sólido y la atmósfera de calentamiento, entre otros factores [61].

Otra técnica relacionada es el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés). En este análisis la temperatura de la muestra se compara constantemente con la de un material de referencia durante un calentamiento programado. Los cambios de temperatura deberían ser similares hasta que algún evento dependiente de la temperatura ocurra en la muestra. Estos procesos pueden ser, por ejemplo, fusión, descomposición, o inclusive una transición de fase sólido-sólido. Si el proceso es endotérmico, la temperatura de la muestra será menor a la de la referencia y viceversa para un proceso exotérmico. Finalizado el proceso, las temperaturas de muestra y referencia deberían volver a igualarse. Esta técnica tiene ciertas dificultades asociadas a la baja sensibilidad para procesos que involucren valores bajos de entalpía y a las contribuciones espurias a la línea de base que pueden confundirse con procesos térmicos, por lo que sus aplicaciones son limitadas y sus conclusiones deben ser complementadas con otras técnicas [61].

En este trabajo se incluyen mediciones de TGA y DTA realizadas en una termobalanza Shimadzu DTG-60 perteneciente al Grupo de Nuevos Materiales del INFIQC. Los portamuestras utilizados son pequeños crisoles de aluminio o de alúmina, según la máxima temperatura de trabajo alcanzada.

Espectroscopía de emisión de rayos X

La caracterización del estado de oxidación y configuración electrónica de iones de metales de transición en un material resulta de gran utilidad, debido a que muchas propiedades eléctricas y magnéticas estarán íntimamente relacionadas con la estructura electrónica local. Las transiciones electrónicas entre orbitales moleculares y niveles internos son buenos candidatos para demostrar sensibilidad al entorno químico de una especie específica. La espectroscopía de emisión de rayos X (XES) de capas internas es una técnica con especificidad para cada elemento y permite analizar cambios en la estructura electrónica y la coordinación de un átomo particular [86].

En esta técnica se observa la radiación producto de la transición de un electrón de una capa electrónica externa que ocupa una vacancia generada en una capa más interna, lo que provee información sobre el entorno local de un átomo. Esta información se obtiene midiendo cambios en algunas características del espectro de emisión, como cambios en la energía de los picos, posibles satélites e intensidades relativas. Un espectro de la emisión de cromo (Cr) en Cr_3Se_4 se muestra en la Figura 2.6 a modo de ejemplo. El proceso comienza con la generación de un hueco en la capa interna $1s$ y se estudia la emisión $K\beta$, que es el resultado de transiciones desde orbitales $3p$ o $3d$ hacia esos orbitales $1s$ con vacancias. Las energías de estos orbitales $3p$ y $3d$ más externos estarán

influenciadas por el entorno local del ion, y eso se verá reflejado en las diferentes transiciones. Si se mira con mayor resolución, el espectro $K\beta$ de los metales de transición de la primera serie consta de una línea principal denominada $K\beta_{1,3}$ producto de las transiciones $3p \rightarrow 1s$ junto a otras líneas satélites, como se observa en el ejemplo de la Figura 2.7. Una línea satélite aparece solapada con $K\beta_{1,3}$, que se denomina $K\beta_x$ y es atribuida a un cambio de spin en un electrón $3d$. A energías más altas aparecen otras dos líneas de menor intensidad, $K\beta''$ (atribuida a una transición que se origina en un orbital molecular con una fuerte contribución de orbitales $2s$ del ligando) y $K\beta_5$ (atribuida a transiciones que se originan en orbitales moleculares con mayor contribución de orbitales p del ligando, característicos de coordinaciones octaédricas y tetraédricas) [86]. Se ha informado que existe una correlación lineal entre el estado de oxidación de Cr y la diferencia de energía ΔE entre las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$ en compuestos de este metal de transición [87].

Con la finalidad de evaluar estados de oxidación de Cr en muestras de distintos seleniuros, se midieron espectros de emisión $K\beta$ de alta resolución en un espectrómetro no convencional con un tubo de rayos X de Co. Este equipo se encuentra en la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba, en el Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG) del CONICET. Las mediciones se realizaron en colaboración con el Dr. Germán Tirao. El detector, la muestra y el analizador se ubican definiendo un círculo imaginario de forma tal que el analizador focaliza los haces dispersados por la muestra sobre la ventana del detector (geometría de Rowland). Este espectrómetro no convencional está basado en un cristal analizador esférico, el cual es específico para cada metal de transición a analizar. En el caso de mediciones con Cr, el cristal analizador es Si. Todo el espectrómetro (portamuestra, analizador y detector) está encerrado en una cámara evacuada para evitar la atenuación de los rayos X y la dispersión del aire [80]. El detector está sobre una pieza con dos grados de libertad traslacionales y dos rotacionales

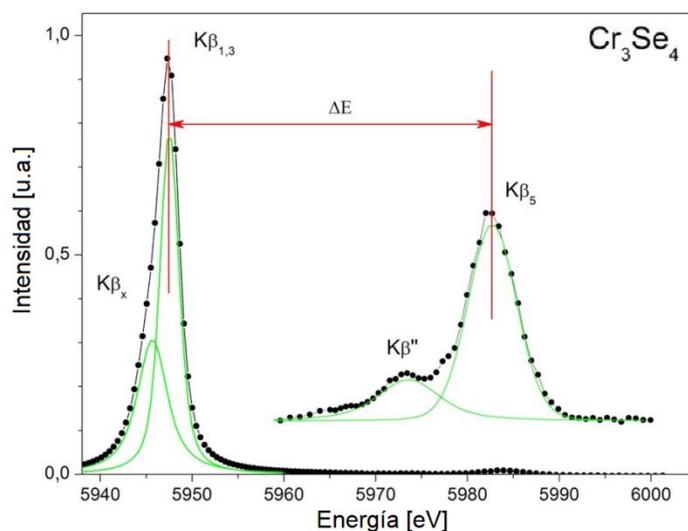


Figura 2.7 – Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución para Cr_3Se_4 . Región de energía correspondiente a líneas $K\beta''$ y $K\beta_5$ multiplicadas por un factor de 30.

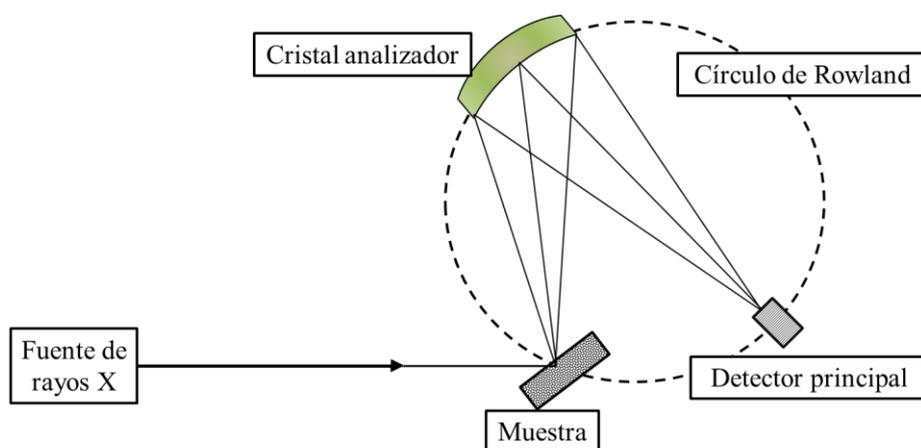


Figura 2.8 – Diagrama del espectrómetro no convencional utilizado para mediciones de XES de alta resolución. Figura adaptada de [88] con permiso de la autora.

que permiten alinear el detector sobre el punto de focalización. Un esquema aproximado del equipo utilizado se muestra en la Figura 2.8. Para poder determinar el estado de oxidación del metal de transición a analizar, se utilizan diferentes muestras de referencia con estados de oxidación conocidos para poder realizar una curva de calibración de la variación de ΔE [87].

Mediciones de magnetización

La caracterización de las propiedades magnéticas de los materiales diseñados en esta tesis doctoral es una parte fundamental del desarrollo de la misma. Se realizaron mediciones de magnetización (M) en función de la temperatura (T) y del campo magnético aplicado (H). En las mediciones en función de T , suelen emplearse dos modos de medición: enfriando sin H y midiendo durante el calentamiento (modo *zero field cooling* o ZFC) o enfriando con algún H constante y midiendo durante el calentamiento (modo *field cooling* o FC). Para casi todos estos experimentos, los equipos predilectos fueron magnetómetros de tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*, en inglés) marca Quantum Design, tanto en sus variedades MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*, en inglés) como PPMS (*Physical Properties Measurement System*, en inglés). El principio de funcionamiento de estos dispositivos se basa en cambios de voltaje generados en uniones entre un circuito superconductor circular y un aislante cuando hay un cambio en el flujo magnético a través del circuito, provocado por la magnetización de la muestra en su interior [12].

Para las mediciones de propiedades magnéticas de seleniuros de cromo y titanio y óxidos con estructura de perovskita pertenecientes a la familia $\text{RCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$) se recurrió a un SQUID MPMS 5S disponible en el Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA), gracias a una

colaboración con el Dr. Rodolfo D. Sánchez. Este equipo puede operar entre 4 y 400 K, y con campos magnéticos de ± 5 T.

Además, se realizaron mediciones de propiedades magnéticas de óxidos con estructura de perovskita pertenecientes a las familias $\text{RCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$), $\text{TmCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ y $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ en diferentes SQUID disponibles en el CRISMAT, en Caen, Francia, mediante colaboración con la Dra. Christine Martin y el Dr. Antoine Maignan. Entre estos equipos se encuentra un MPMS 5S y un MPMS XL, con capacidad de operación entre 4 y 400 K, y con campos magnéticos de ± 5 T. También se tuvo acceso a un PPMS 9T y un PPMS 14T, que también operan en el mismo rango de temperaturas, pero con campos magnéticos de ± 9 T y ± 14 T respectivamente.

Finalmente, para realizar mediciones por encima de temperatura ambiente en seleniuros de cromo-titanio se utilizó una balanza de Faraday desarrollada y construída en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB. El principio de funcionamiento de este dispositivo consiste en medir el desbalance que se produce en una microbalanza debido a la fuerza que siente el material magnético cuando se le aplica un gradiente de campo magnético controlado [89]. El equipo cuenta con un electroimán Bruker que permite campos magnéticos de hasta $\pm 1,25$ T y una microbalanza Cahn modelo 1000. El sistema se encuentra acoplado a un horno de flujo de aire caliente que permite realizar experimentos entre temperatura ambiente y 1100 K. Las mediciones en este equipo también fueron realizadas en colaboración con el Dr. Rodolfo D. Sánchez.

Medición de resistividad eléctrica

Las mediciones de resistividad (ρ) apuntan a obtener información sobre cómo se conduce una corriente a través del sólido, y cuál es su variación con la temperatura. El método utilizado para la medición de ρ es el llamado “a cuatro puntas” o “método de Kelvin”, que necesita de la instalación de cuatro contactos sobre una barra del material con forma de prisma. Una esquematización de este método se muestra en la Figura 2.9. La medición consiste en inyectar una corriente muy pequeña I , del orden de los μA , por dos contactos ubicados en los extremos, mientras que entre los otros dos contactos, separados entre ellos por una distancia l , se mide un voltaje V . En este tipo de mediciones puede existir una contribución adicional a la diferencia de potencial debido al efecto de los contactos (potencial de contacto), pero esta contribución puede eliminarse promediando los valores de V medidos con corrientes $+I$ y $-I$.

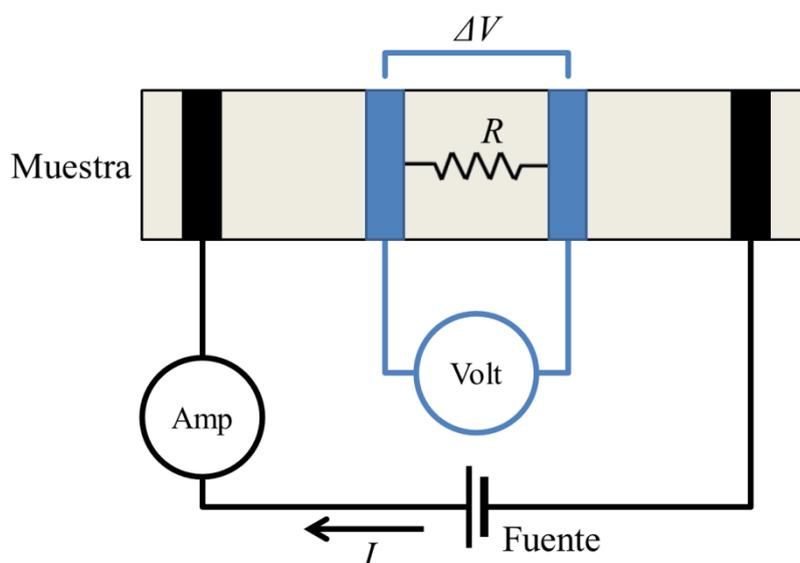


Figura 2.9 – Diagrama de la medición de resistencia eléctrica según el método a cuatro puntas.

El voltaje V y la corriente I están vinculados con la resistencia R por la Ley de Ohm:

$$V = I \cdot R. \quad (2.14)$$

Cuando se conoce R , se puede calcular ρ siguiendo la siguiente ecuación:

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad (2.15)$$

donde S es el área de la sección transversal de la muestra y l la distancia entre los contactos del voltímetro [91].

Como ya se ha aclarado en secciones anteriores, los materiales sintetizados son obtenidos en forma de polvos, que pueden entenderse como una acumulación de pequeños granos de diferentes tamaños y formas. A la hora de estudiar ρ en estos materiales sólidos, debe tenerse especial cuidado de que exista el mejor contacto posible entre los granos, a fines de evitar que aparezcan contribuciones adicionales a la resistencia producto de límites entre los granos. Para asegurar que la medición realizada se corresponda con el seno del material en general es conveniente trabajar sobre una muestra sinterizada del polvo, buscando incrementar su densidad y así disminuir el espacio entre los granos. En general, esto se consigue fabricando una pastilla del material mediante la aplicación de presión, que luego es sometida a un tratamiento térmico a alta temperatura.

En este trabajo las medidas de ρ de seleniuros de cromo y titanio fueron realizadas en un equipo instalado en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB en colaboración con el Dr. Rodolfo D. Sánchez. Se utilizó 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 controlador de temperatura Lakeshore 330. Para las mediciones de ρ en

muestras de óxidos con estructura de perovskita se recurrió a equipos PPMS 0T y 7T Quantum Design disponibles en el CRISMAT, en Caen, Francia, mediante colaboración con la Dra. Christine Martin y el Dr. Antoine Maignan, con capacidad de operación en el rango de temperaturas de 4 a 400 K.

Capítulo 3

Seleniuros de cromo y titanio ($\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$)

En este capítulo se presenta la síntesis y la caracterización estructural, magnética y eléctrica de los seleniuros de cromo y titanio $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ ($x = 0; 0,05; 0,10$ y $0,15$). Estos seleniuros se sintetizaron por el método elemental en ampollas evacuadas. Se realizó la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos. Se caracterizaron sus propiedades físicas mediante mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura y mediciones de magnetización en función de la temperatura. Las conclusiones obtenidas con cada técnica se combinaron para postular una explicación de las propiedades novedosas que presentan estos compuestos.

Introducción y antecedentes

En la búsqueda de materiales nuevos con potenciales propiedades eléctricas y magnéticas de interés suele prestarse especial atención a los enlaces presentes entre las unidades constitutivas del material. Esto es debido a que la naturaleza de estos enlaces repercutirá de forma directa en todas las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas de un material. Las fronteras entre los diferentes tipos de enlace posibles no siempre están bien definidas, y esto da lugar a la posibilidad de encontrar fenómenos inusuales explorando estos límites. Dentro de la búsqueda bibliográfica inicial con la que comenzó este trabajo de tesis doctoral se destacó una familia de compuestos que sugería complejas interacciones entre sus átomos, lo que podía permitir propiedades poco habituales. Esta familia de compuestos es la de los calcogenuros de metales de transición con estructuras derivadas del tipo arseniuro de níquel (NiAs), siendo de particular interés el conjunto de los seleniuros de cromo (Cr_xSe_y).

Por calcogenuros de metales de transición se entiende a aquellos compuestos que posean como no metales a los elementos azufre (S), selenio (Se) o telurio (Te). Si bien estos elementos

pertenecen al grupo del oxígeno (O) en la tabla periódica, los compuestos que forman en combinación con metales muestran diferencias notables en estructura y propiedades fisicoquímicas respecto a los óxidos. Estas diferencias seguramente se deben a las diferencias entre los calcógenos y el oxígeno. Algunas de estas diferencias son:

- Los calcógenos son más grandes y pesados que el oxígeno.
- Los calcógenos son menos electronegativos que el oxígeno.
- Los calcógenos tienen orbitales d accesibles en energía, mientras que el oxígeno no.

Estas diferencias provocarán un cambio en el modo en el que este tipo de elementos se enlaza a los metales de transición. Si se compara un enlace M-X (donde M es un metal de transición y X es un calcógeno) con un enlace M-O teniendo en cuenta los puntos destacados anteriormente, puede concluirse que los enlaces M-X tendrán un mayor carácter covalente debido a la menor electronegatividad y mayor polarizabilidad de X. En la literatura relacionada con estos compuestos, por cuestiones históricas y de simplicidad en la discusión, en general se hace referencia a la presencia de los aniones calcogenuro (X^{2-}), como si se tratase de sólidos iónicos, y de hecho se utilizará esta convención durante este capítulo. Sin embargo, el mayor grado de covalencia esperado hace que esta imagen no sea enteramente correcta. Si el enlace adquiere un carácter más covalente, se debe a una mayor mezcla de los orbitales s y p del calcógeno con los orbitales más externos del metal. Esto provocará modificaciones en la estructura de bandas, donde a priori se esperará una banda de valencia con mayor contribución de los calcógenos y una banda de conducción donde predomina la contribución del metal de transición [91].

Una estructura muy frecuente entre los calcogenuros de los metales de transición es la estructura de tipo arseniuro de níquel (NiAs) [92]. Esta estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de calcogenuros con todos sus sitios octaédricos ocupados por los metales de transición. Esos octaedros comparten caras, por lo que la distancia metal-metal (d_{M-M}) es particularmente corta en comparación a otras estructuras [61]. La estructura tipo NiAs pertenece al grupo espacial hexagonal $P6_3/mmc$. Una representación gráfica de esta estructura puede verse en la Figura 3.1. Si se respeta la condición de empaquetamiento compacto, entonces el cociente entre los parámetros de red c y a adopta un valor ideal de $c/a = \sqrt{8} = 1,633$ [61]. Sin embargo, este cociente puede adoptar una amplia variedad de valores manteniendo la misma estructura, pudiendo ubicarse entre 1,22 y 1,97 como ejemplo de casos extremos. Para el valor ideal se considera que existe cierto grado de direccionalidad en el enlace metal-no metal debido a la covalencia de esa interacción, por lo que se asume que valores de $c/a \neq 1,633$ se deben a cambios en el tipo de enlace presente entre las unidades estructurales del material. Un valor bajo de c/a se ha asociado a una disminución de la distancia metal-metal a lo largo del eje c . En muchos casos, esta

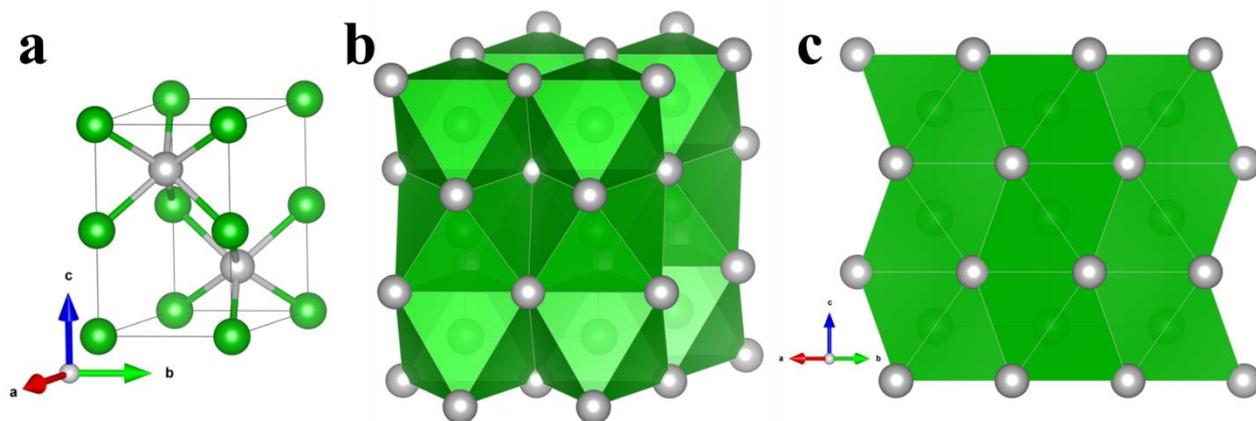


Figura 3.1 – Estructura tipo arseniuro de níquel (NiAs). Esferas verdes: metal (M); esferas grises: no metal (X). **a)** Celda unidad. **b)** Celda unidad con octaédros MX_6 en verde. **c)** Vista lateral. Figuras estructurales elaboradas con VESTA [93].

disminución ha sido relacionada con un grado significativo de enlace entre los metales a través del solapamiento de sus orbitales d . Por el contrario, valores altos de c/a sugieren un aumento en la repulsión metal-metal, que puede ser asociada con un aumento en el carácter iónico de las unidades estructurales [92, 94]. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que los cálculos cuantitativos basados únicamente en el cambio de c/a no son triviales debido a que no puede diferenciarse entre un aumento de c y una disminución de a (o viceversa) [61].

Los seleniuros de cromo han sido estudiados intensivamente en el último siglo. Desde la década de 1930 abundan los informes sobre su síntesis y caracterización. En lo que respecta al compuesto CrSe en particular, se han estudiado tanto sus propiedades eléctricas como magnéticas en numerosas ocasiones. En todas las instancias de caracterización estructural de este material se ha encontrado la estructura de tipo NiAs, casi siempre con una estequiometría 1:1 [92, 95, 96]. Existe información contradictoria sobre las propiedades eléctricas de CrSe. Los primeros informes indicaban que podría tratarse de un semiconductor [97, 98]. Por otro lado, dos investigaciones posteriores encontraron una conductividad de tipo metálica, pero fuertemente ligada al porcentaje de vacancias de Cr (o exceso de Se) en las muestras [99, 100]. La discusión sobre las propiedades eléctricas de estos materiales conlleva de fondo una cuestión más profunda sobre la naturaleza del enlace. Estudios más recientes sugieren correspondencia entre espectros de fotoemisión experimentales con cálculos teóricos de densidades de estado asumiendo la formación de bandas [101]. La conductividad eléctrica en este material parece estar vinculada de algún modo al orden AFM que presenta, ya que se ha informado un quiebre en la pendiente de la resistividad eléctrica (ρ) en función de T a temperaturas cercanas a T_N [100].

Las propiedades magnéticas de CrSe han sido estudiadas con un poco más de detalle. La mayoría de los estudios coincide en que este material presenta un ordenamiento AFM por debajo de

una $T_N \approx 280$ K [95, 102, 103], sin otras transiciones informadas. La estructura magnética de CrSe fue determinada en 1961 por Corliss mediante DNP, observándose un arreglo no colineal de los momentos magnéticos con una celda magnética más grande que la celda unidad cristalográfica tal que $a' = \sqrt{3}a$ y $c' = c$ [96]. Este arreglo fue descrito como tipo “paraguas”, en el cual las proyecciones en el plano perpendicular a c de los momentos magnéticos de tres Cr vecinos entre sí forman un trío con todos los momentos apuntando hacia adentro o hacia afuera, alternando a lo largo del eje c . Una representación gráfica de la celda magnética y una esquematización de los momentos magnéticos se pueden ver en la Figura 3.2. La misma estructura magnética se observó a temperatura de 77 K y a 4 K. Si bien Corliss no determinó T_N mediante DNP, sí informó una disminución gradual de las intensidades magnéticas desde 100 K hasta temperatura ambiente, sin una transición abrupta [96]. Algunos estudios teóricos concluyen que el orden AFM aparece debido a la interacción metal-metal. Se sugiere que el magnetismo en este material surge de una competencia entre la interacción de superintercambio mediada por el anión (determinada por la hibridización $d-p$ y favorable al FM) y la interacción directa metal-metal por solapamiento $d-d$ (favorable al AFM). Esto se demostraría con lo observado en la serie CrS-CrSe-CrTe, donde al aumentar el radio del anión gradualmente aumenta d_{M-M} a lo largo del eje c , disminuye el solapamiento $d-d$, y el material pasa de mostrar un orden AFM para CrS y CrSe a uno FM para CrTe [104].

Además de la extensa caracterización de CrSe puro, se han estudiado las propiedades de soluciones sólidas basadas en este material. Las principales modificaciones han avanzado sobre el intercambio de Se por otro calcógeno, es decir, $\text{CrSe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{CrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [102, 103]. Las propiedades magnéticas son las más afectadas por la sustitución. En $\text{CrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ también se observa un cambio en

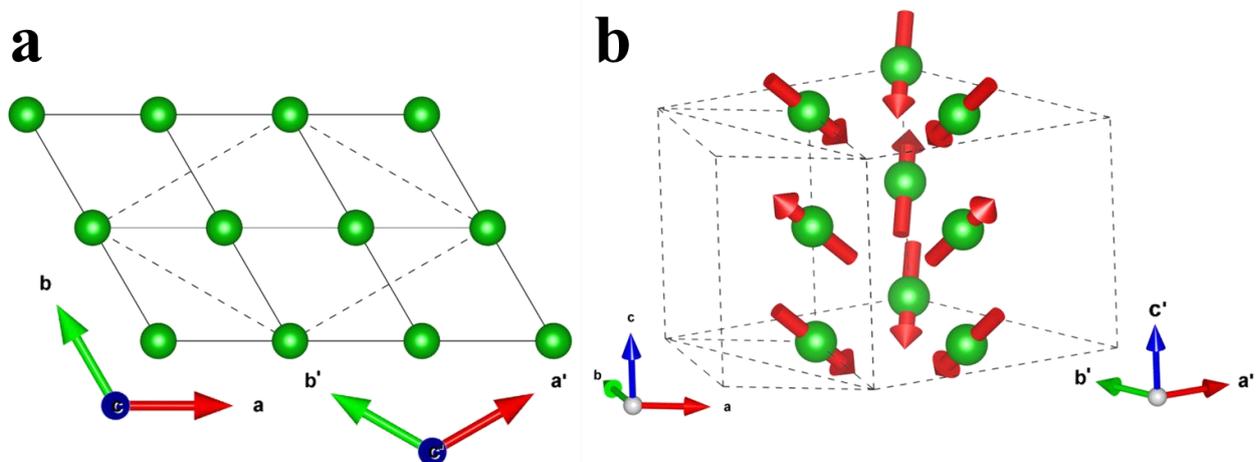


Figura 3.2 – Estructura magnética tipo “paraguas” para CrSe, basada en referencia [96]. Esferas verdes: Cr. **a)** Vista a lo largo del eje c , sin momentos magnéticos. Celda cristalográfica en línea continua, celda magnética en guiones. **b)** Vista en perspectiva con momentos magnéticos de los átomos de Cr.

el momento magnético efectivo de los cromos, que varía de acuerdo a la proporción entre los átomos no metálicos [105, 106]. Con estos datos, se reafirma la idea de que el ordenamiento AFM es causado por la interacción directa entre metales, mientras que el superintercambio mediado por el no metal favorece ordenamientos de tipo FM [107]. Además, se explicita la fuerte correlación entre los tipos de enlaces presentes y las propiedades magnéticas del material, lo que suma una cuota de complejidad al análisis del magnetismo en estos materiales.

Las sustituciones en el sitio del metal de transición están menos estudiadas. Se destaca un estudio sobre $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$, donde se observa una variación no lineal de los parámetros de red y conductividad metálica similar a la observada para CrSe. En este caso, la resistividad eléctrica también muestra un quiebre a una temperatura asociada con transiciones magnéticas [108]. Otra solución sólida relevante relacionada es $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, basada en CrTe. En este caso, las muestras ricas en Ni muestran una mayor resistividad eléctrica respecto a las muestras ricas en Cr, nuevamente junto a una marcada transición eléctrica a la temperatura de orden magnético [109].

Los posibles candidatos para formar una solución sólida con CrSe deberían poseer estructura tipo NiAs, de manera que el producto conserve la misma estructura en el mayor intervalo de composiciones posibles. El compuesto que fue considerado para esta finalidad es TiSe. Los primeros artículos sobre este material informaban un intervalo composicional continuo entre TiSe, con estructura tipo NiAs, y TiSe_2 , con estructura CdI_2 . Además, se informaba un comportamiento PM débil independiente de la temperatura (PM de Pauli) y se sugería que el enlace metal-metal a lo largo del eje c no conducía necesariamente a un menor cociente c/a [110, 111]. Intentos posteriores de replicar estos resultados encontraron diversas dificultades para obtener el compuesto TiSe con estequiometría 1:1, observando la aparición de nuevos picos en los patrones de DRXP que sugerían una superestructura con una celda más grande [112, 113]. Una revisión posterior de la literatura concluyó que el sistema Ti-Se sí adopta un empaquetamiento hexagonal de Se con Ti en los sitios octaédricos, pero que nunca se alcanza la composición de proporción 1:1 [114]. De todos modos, la sustitución de Cr por Ti en CrSe parece ser viable sin mayores cambios estructurales y podría dar lugar a nuevas propiedades eléctricas y magnéticas. Si bien no existe registro en la literatura disponible de una sustitución de estas características, sí existen sustituciones de Cr por Ti en sistemas con relaciones estequiométricas metal:no metal 1:2 [115], 3:4 [116, 117] y 5:8 [118, 119]. En estos sistemas, los resultados principales de la sustitución incluyen variaciones no lineales de parámetros de red y cambios en los comportamientos magnéticos.

En función de lo expuesto, queda claro que el sistema de seleniuro de cromo puede proveer un buen punto de partida para una sustitución catiónica, debido a la íntima relación entre sus propiedades eléctricas y magnéticas con el tipo de enlace e interacción entre sus unidades

estructurales. Además, presenta una gran robustez estructural, pudiendo absorber el efecto de cambios en el tipo de enlace y tamaño de los cationes con cambios relativamente pequeños y conservando una estructura basada en el tipo estructural NiAs. El titanio resulta un sustituyente de interés ya que ha sido poco estudiado, y la posible preferencia por ciertos sitios cristalográficos puede proveer un mecanismo para controlar los efectos de la sustitución sobre las propiedades observadas. Teniendo en cuenta que existen estudios que dudan de la existencia de una fase con estequiometría exacta TiSe [112, 113], se decidió comenzar la exploración a partir de proporciones bajas de sustitución. Consecuentemente, en este capítulo se discutirán los resultados observados para muestras de CrSe obtenidas en nuestro laboratorio, además de los nuevos materiales $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ ($x = 0; 0,05; 0,10$ y $0,15$).

Síntesis e identificación de fases

El método diseñado para la síntesis de seleniuros de metales de transición es una adaptación de la síntesis elemental en ampollas evacuadas, ya descrita en el Capítulo 2. Los informes sobre la síntesis de CrSe coinciden en esta metodología, y la mayoría de los estudios recurren a temperaturas de síntesis entre 900 °C y 1000 °C por tiempos cortos, de entre 24 y 50 horas [96, 105, 120]. Se ha determinado que el punto de fusión de CrSe se encuentra entre 1500 °C y 1575 °C [95, 96], por lo que la temperatura de síntesis empleada nunca se acerca a la fusión del material diseñado. La síntesis de TiSe está mucho menos documentada que la de CrSe, pero se han informado temperaturas de síntesis similares (entre 800 °C y 1000 °C) [110] con la recomendación de realizar calentamientos lentos [112]. Sin embargo, replicar la síntesis de TiSe con estequiometría 1:1 ha resultado dificultoso, por lo que las condiciones de síntesis informadas en literatura podrían ser incorrectas o estar incompletas [113].

Debido a que la síntesis se lleva a cabo en una ampolla sellada y evacuada, pueden surgir algunos inconvenientes con especies que puedan formarse en fase gaseosa a altas temperaturas. Este puede ser el caso del selenio elemental, que posee un punto de ebullición de 685 °C [121]. Este problema también se presenta en la síntesis de sulfuros de cromo, donde se recomienda calentar lentamente la ampolla (> 24 horas) para evitar explosiones [122, 123]. La formación de una fase gaseosa en el medio de reacción también puede traer problemas en cuanto al equilibrio y dinámica

de reacción, y al producto formado. Esto se ha mencionado en la literatura específicamente para la síntesis de seleniuros de cromo en general (Cr_xSe_y), donde se ha observado que la presión de Se dentro de la ampolla influye en el contenido de Se del producto obtenido [124]. En cuanto al método de enfriamiento, un estudio detallado por técnicas de difracción (DRXP combinado con DNP) concluyó que no se observan diferencias significativas entre los materiales obtenidos después de un enfriamiento lento y uno abrupto (*quench*) [96].

Teniendo en cuenta la información recabada en bibliografía, se diseñó un programa de calentamiento para la síntesis de CrSe que consistió en:

- Una rampa de calentamiento lento (1 °C/minuto) hasta alcanzar 980 °C.
- 2 días (48 horas) a 980 °C constantes.
- Una rampa de enfriamiento a 5°C/minuto hasta alcanzar temperatura ambiente.

Dentro de cada ampolla se colocó una pastilla conteniendo la mezcla de reactivos elementales suficientes para producir 1,5 mmol del material diseñado (alrededor de 0,2 g). Al finalizar el tratamiento térmico, la pastilla se ve reducida a un polvo opaco color gris oscuro.

El primer análisis que se realiza es un patrón de DRXP para determinar cuáles son las diferentes fases presentes entre los productos. Un patrón de DRXP para CrSe y su correspondiente análisis Rietveld se muestran en la Figura 3.3. El principal componente entre los productos es el material CrSe deseado, como puede observarse en la Tabla 3.1, que resume las temperaturas y porcentaje de cada producto de los intentos de síntesis más relevantes para los diferentes materiales.

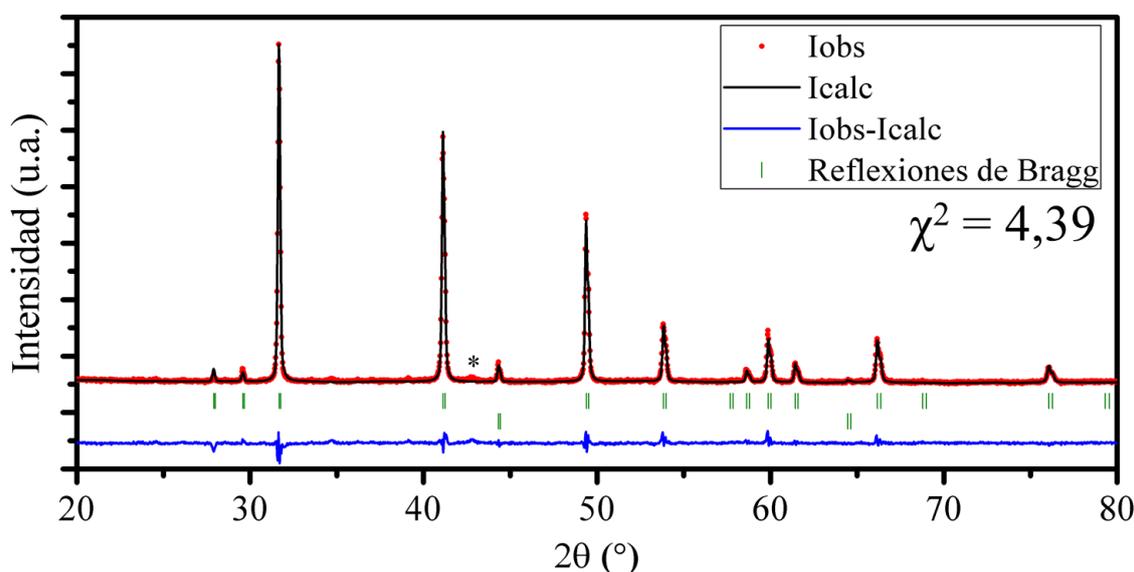


Figura 3.3 – Patrón de DRXP para CrSe sintetizado a 980 °C y su correspondiente análisis Rietveld. Primera fila de reflexiones de Bragg indica picos correspondientes a CrSe, segunda fila corresponde a Cr metálico. * indica una reflexión producida por una pequeña cantidad de SiO_2 proveniente de la ampolla.

La única impureza presente en una cantidad significativa entre los productos es Cr metálico sobrante que no reaccionó. En todos los casos esta impureza se ubica por debajo del 2% peso/peso. En ocasiones se registran picos adicionales, que se han asignado a diferentes fases de SiO₂ provenientes de la ampolla o un pequeño remanente de Se reactivo sin reaccionar. Estos picos son poco significativos como para ser considerados en cada refinamiento por análisis Rietveld, pero corresponden a contribuciones muy inferiores al 1% de porcentaje peso/peso en la muestra.

La primera aproximación para la síntesis de Cr_{1-x}Ti_xSe fue utilizar el método utilizado para CrSe. Sin embargo, se encontró que con este método se producía una reacción o fusión de los contenidos de la ampolla con las paredes de cuarzo, por lo que se obtenía una mezcla de productos de reacción que incluía especies no deseadas. Depósitos similares han sido informados durante los intentos de síntesis de TiSe por encima de 700 °C, y son atribuidos a la sublimación y deposición de Ti metálico y diversos seleniuros de titanio Ti_xSe_y [125, 126]. Se realizaron ensayos a 900 °C y a 800 °C para evaluar el efecto de la temperatura de síntesis sobre los productos obtenidos, resultando 800 °C la temperatura más adecuada. Como se puede ver en la Tabla 3.1, los productos de la síntesis de Cr_{0,90}Ti_{0,10}Se a 900 °C contienen una fase con estructura tipo NiAs en un 99(2)%. Sin embargo, la presencia de un depósito de composición desconocida en las paredes de la ampolla podría sugerir una pérdida no deseada de reactivos o de producto a esta temperatura. Por lo tanto, se utilizó 800 °C como punto de partida para las síntesis de todas las soluciones sólidas Cr_{1-x}Ti_xSe.

Objetivo de la síntesis	Temperatura de síntesis (°C)	Productos de reacción		
		Fase tipo NiAs	Cr metálico	Otros
CrSe	980	98,6(9) %	1,40(5) %	---
Cr_{0,95}Ti_{0,05}Se	800	99,0(9) %	0,98(6) %	---
Cr_{0,90}Ti_{0,10}Se	980	95(1) %	1,38(6) %	3,2(2) % Ti ₂ O ₃
	900	99(2) %	1,06(7) %	---
	800	99,0(9) %	0,96(5) %	---
Cr_{0,85}Ti_{0,15}Se	800 (1 vez)	99(1) %	0,93(4) %	---
	800 (2 veces)	99,1(7) %	0,93(3) %	---

Tabla 3.1 – Porcentajes peso/peso de productos obtenidos en experimentos de síntesis representativos. Porcentajes obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP. El número entre paréntesis indica la incerteza en la última cifra significativa.

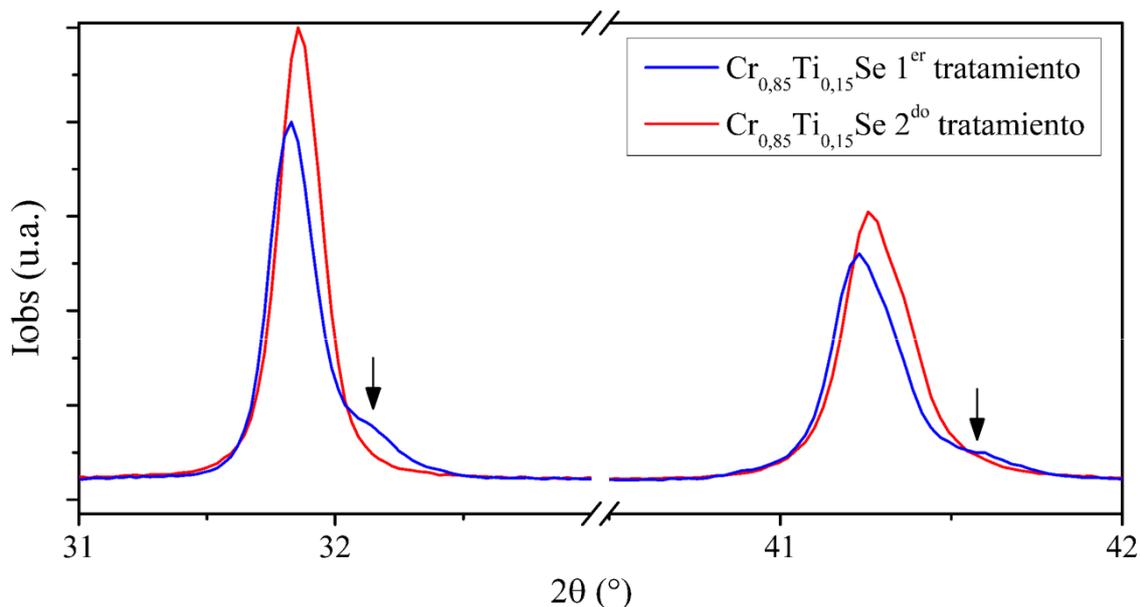


Figura 3.4 – Patrones de DRXP para $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$ después de uno y dos tratamientos térmicos. Flechas indican deformaciones en los picos que indican posible heterogeneidad.

El método de síntesis debió ser modificado nuevamente para la síntesis de $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$. Luego de un primer tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, los patrones de DRXP indicaban la presencia de un alto porcentaje ($> 98\%$) de un material con la estructura deseada, aunque los picos mostraban “colas” inusualmente largas (Figura 3.4). Esto puede ser un indicativo de heterogeneidad o distorsiones locales en el material. Problemas similares han sido informados en la literatura consultada, donde se emplean moliendas y calentamientos consecutivos hasta obtener el material deseado [98, 102, 127]. Se decidió proceder a un segundo calentamiento de la muestra, repitiendo el método de forma idéntica utilizando como reactivos los productos de la primera síntesis. Luego del segundo calentamiento, esta deformación de los picos disminuyó considerablemente (Figura 3.4).

Caracterización estructural por DRXP

Todos los materiales sintetizados dentro de esta familia presentan una estructura de tipo NiAs, como se propuso durante la fase de diseño de los materiales. Para la caracterización estructural y física de las muestras, se eligieron ejemplares de alta pureza ($> 98,5\%$ de material deseado entre los productos). Se tomaron patrones de DRXP de alta calidad de estos compuestos en un difractómetro de rayos X “PANalytical X’Pert Pro” perteneciente al INFIQC. Los patrones obtenidos se muestran

en la Figura 3.5 junto con sus respectivos análisis Rietveld. A partir de este análisis se obtuvo información estructural relevante para observar los efectos de la sustitución de Cr por Ti. Los parámetros de celda se resumen en la Tabla 3.2, junto a las distancias metal-metal (d_{M-M}) y metal-selenio (d_{M-Se}). En la Figura 3.6 se grafican los parámetros de red en función de x .

Los parámetros de red obtenidos para las muestras de CrSe coinciden con los resultados informados en literatura, particularmente en lo que respecta al cociente c/a , que usualmente se sitúa alrededor del valor ideal de 1,633 [92, 96, 120]. Este cociente va aumentando con x , a medida que aumenta el contenido de Ti. Esto es consistente si se tiene en cuenta que las estructuras informadas como TiSe presentan un valor de c/a más alto, del orden de 1,76 [111, 113]. Como se ha mencionado anteriormente, un aumento de este cociente puede deberse a un aumento del carácter

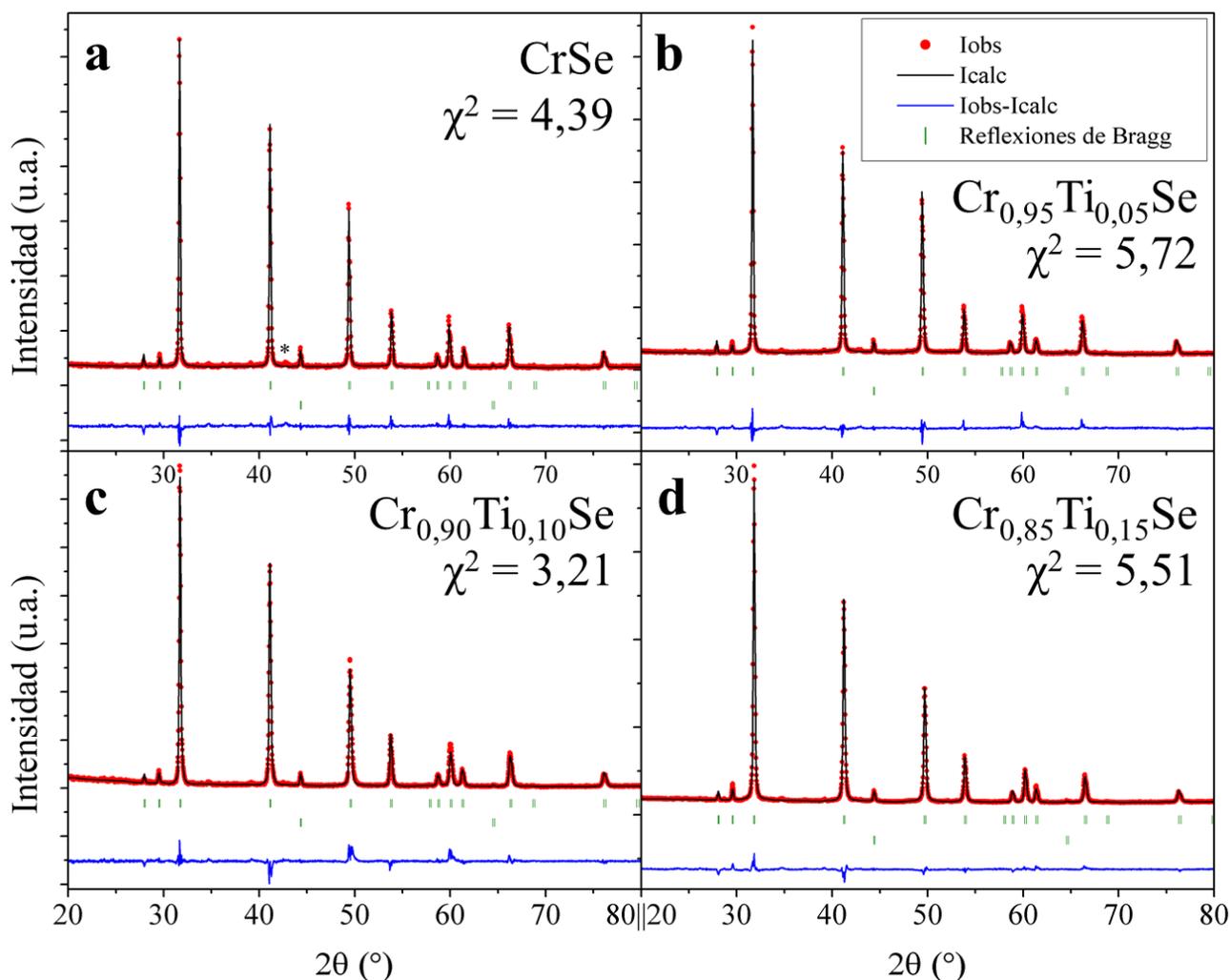


Figura 3.5 – Patrones de DRXP para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ con sus respectivos análisis Rietveld. **a)** CrSe ($x = 0,00$), **b)** $\text{Cr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{Se}$ ($x = 0,05$), **c)** $\text{Cr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{Se}$ ($x = 0,10$) y **d)** $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$ ($x = 0,15$). Primera fila de reflexiones de Bragg indica picos correspondientes al material sintetizado, segunda fila corresponde a Cr metálico. * indica una reflexión producida por una pequeña cantidad de SiO_2 proveniente de la ampolla.

Material	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å³)	d_{M-M} (Å)	d_{M-Se} (Å)
CrSe	3,6838(9)	6,0239(4)	1,6352	70,80(2)	3,012	2,606
Cr_{0,95}Ti_{0,05}Se	3,6820(2)	6,0358(4)	1,6393	70,865(8)	3,018	2,607
Cr_{0,90}Ti_{0,10}Se	3,6778(7)	6,0467(4)	1,6441	70,83(2)	3,023	2,606
Cr_{0,85}Ti_{0,15}Se	3,6682(1)	6,0400(2)	1,6466	70,384(4)	3,020	2,601
Ti_{1-δ}Se	3,55-3,571	6,22-6,301	1,75-1,764	67,89-69,59	3,110-3,151	2,573-2,595

Tabla 3.2 – Resumen de parámetros estructurales para Cr_{1-x}Ti_xSe. Valores obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP. El número entre paréntesis indica el error en la última cifra significativa. Se incluyen datos de Ti_{1-δ}Se extraídos de referencias [111] y [113] para comparación.

iónico del elemento metálico, ya que si el Ti se comportase de forma más iónica, esto produciría una repulsión metal-metal que aumentaría la distancia intermetálica, aumentando c y el cociente c/a [92]. Esto se observa en Cr_{0,95}Ti_{0,05}Se y Cr_{0,90}Ti_{0,10}Se, donde aumentan d_{M-M} y la longitud de c . Sin embargo, para Cr_{0,85}Ti_{0,15}Se se observa un descenso de c en comparación a Cr_{0,90}Ti_{0,10}Se. Esto es acompañado por una disminución de a , por lo que no se modifica la tendencia al aumento de c/a . Esta variación de los parámetros de celda en función de x encuentra algunos paralelismos con otras

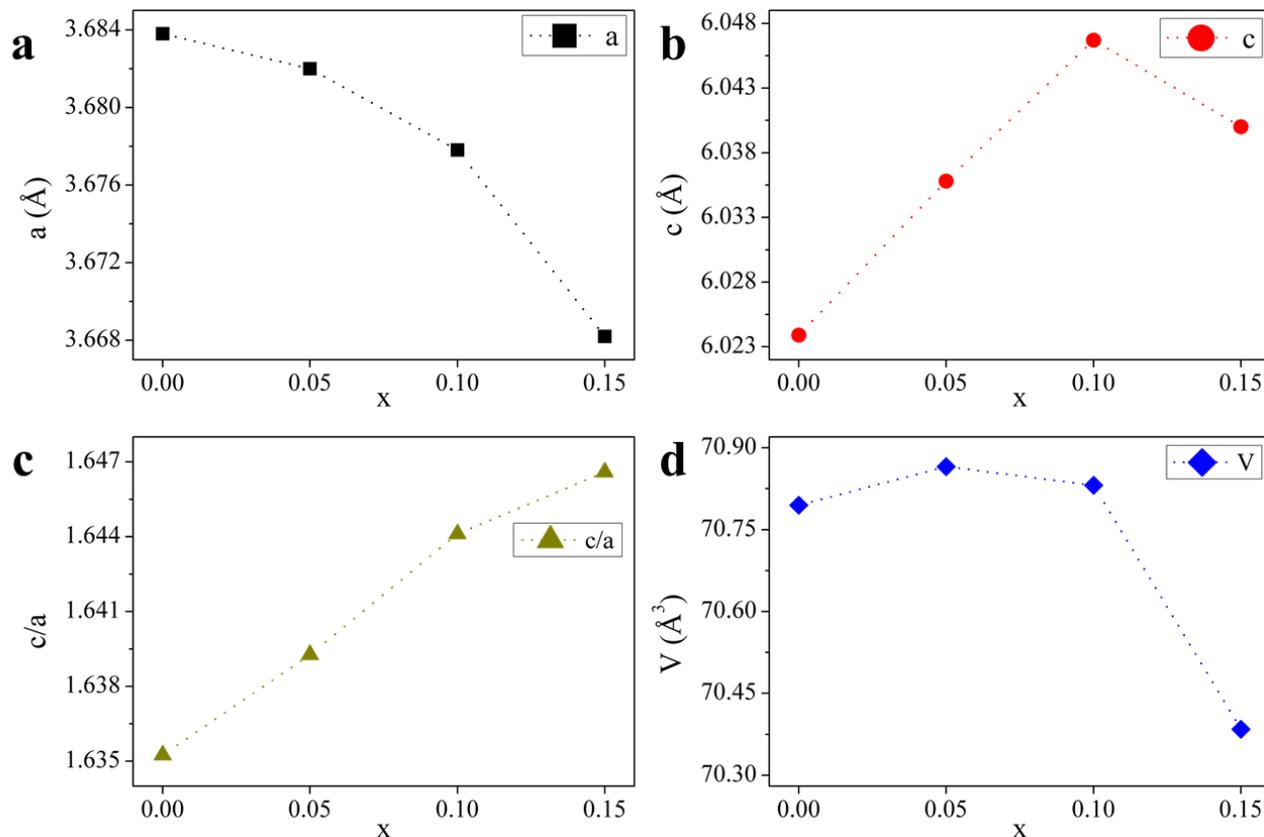


Figura 3.6 – Parámetros estructurales de Cr_{1-x}Ti_xSe en función de x . **a)** a , **b)** c , **c)** c/a y **d)** V . Valores obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP.

soluciones sólidas relacionadas. Una disminución muy similar del parámetro a en función de x se observa para la solución sólida $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ [109], mientras que la solución sólida $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ también manifiesta cambios no lineales de a , c y c/a , primero descendiendo y luego aumentando conforme aumenta x [108]. Esta tendencia no lineal aparece junto a los cambios en el sitio del catión, pero se comporta de forma lineal* cuando se reemplaza selenio por otro calcogenuro (por ejemplo, en $\text{CrS}_{1-x}\text{Se}_x$ [102] o $\text{CrSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [105, 107]). Otro ejemplo de no linealidad es $\text{CrSe}_{1-x}\text{As}_x$, en donde se sugiere que hay cambios en la ocupación electrónica en los átomos de Cr [127]. Esto muestra que cambios en el catión (ya sea en carga o en identidad) pueden provocar efectos sobre el enlace químico presente entre los elementos, y que esto repercute sobre la variación de los parámetros de red más allá del efecto esperado solo por el cambio de radios.

Otro indicador de interés es el cambio en la distancia metal-selenio ($d_{\text{M-Se}}$). El valor de $d_{\text{M-Se}}$ ($\approx 2,60 \text{ \AA}$ en toda la serie) se aproxima a la suma de los radios covalentes para Cr y Se ($2,59 \text{ \AA}$), pero está por debajo de la suma de los radios iónicos (entre $2,71 \text{ \AA}$ y $2,78 \text{ \AA}$). Este dato sugiere que el enlace no es puramente iónico, sino que puede existir cierto grado de covalencia entre el metal y el selenio. Este supuesto es razonable teniendo en cuenta que el selenio es menos electronegativo que otros no metales, y por lo tanto sería menos propenso a convertirse en un anión al vincularse a un metal de transición. La distancia $d_{\text{M-Se}}$ presenta casi el mismo valor al sustituir Cr por Ti cuando $x = 0,05$ o $0,10$, pero se observa una disminución en $x = 0,15$. En el otro extremo de la solución sólida (TiSe , $x = 1$), la distancia Ti-Se es más baja que en Cr-Se, por lo que la incorporación de Ti parece producir la compresión observada. Sin embargo, el radio de Ti es mayor al de Cr, tanto en el caso covalente como iónico. Disminuciones similares de $d_{\text{M-X}}$ se han informado para algunos sulfuros, como por ejemplo SmS , VS y NaVS_2 [129-131], en coincidencia con la deslocalización de los electrones y la presencia de paramagnetismo de Pauli. En estos tres casos, $d_{\text{M-X}}$ es más corta

Elemento	$r_{\text{covalente}} (\text{\AA})$	$r_{\text{iónico}} (\text{\AA})$
Cr	1,39	Cr^{2+} (bajo spin) 0,73
		Cr^{2+} (alto spin) 0,80
Ti	1,60	Ti^{2+} 0,86
Se	1,20	Se^{2-} 1,98

Tabla 3.3 – Radios iónicos (para número de coordinación seis) y covalentes para Cr, Ti y Se [132, 133].

* El comportamiento lineal de los parámetros de red en una solución sólida se denomina ley de Vegard [128].

que en compuestos similares sin deslocalización de electrones, y también está por debajo de la suma de los radios de M^{a+} y X^{b-} [132]. De aplicarse lo mismo al sistema $Cr_{1-x}Ti_xSe$, la inusual disminución de la distancia d_{M-Se} podría estar vinculada a cambios en el tipo de enlace presente en el material.

Espectroscopia de emisión de rayos X (XES)

Dado el complejo panorama de enlaces químicos que presentan estos compuestos, resultó de interés evaluar el estado de oxidación y entorno local del Cr en los materiales sintetizados. Con este objetivo, se realizaron experimentos de espectroscopía de emisión de rayos X (XES) en colaboración con el Dr. Germán Tirao del IFEG, CONICET – FAMAF, UNC.

El primer paso necesario para poder obtener información sobre los estados de oxidación de Cr en una muestra es generar una curva de calibración. Para esta finalidad se sintetizaron dos muestras adicionales de seleniuros de cromo, con fórmulas Cr_3Se_4 y Cr_2Se_3 . Estas dos muestras se sintetizaron con el mismo método de síntesis elemental en ampollas evacuadas, a temperaturas de 800 °C y 1000 °C respectivamente [134, 135]. Se sumó además al compuesto CrSe sintetizado en este trabajo para tener un punto adicional en la curva de calibración.

Una vez preparadas las muestras, se midieron espectros de XES para cada uno de estos materiales. En la Figura 3.7 se muestra el espectro correspondiente a Cr_3Se_4 a modo de ejemplo. La magnitud más relevante en este espectro es la diferencia de energía ΔE entre las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta_5$, que está correlacionada con el estado de oxidación [87]. Habiendo obtenido esta magnitud para cada uno de los tres estándares de calibración, se le asignó a cada uno un estado de oxidación de referencia para el Cr en ese material asumiendo que se trata de un compuesto iónico, donde Se tiene siempre una carga formal -2. Por lo discutido en la sección anterior sobre la covalencia del enlace Cr-Se, este supuesto puede ser inexacto. Sin embargo, como la técnica de XES permite obtener información sobre el entorno local sin distinguir entre tipos de enlace, la comparación sigue resultando útil. La curva de calibración obtenida se muestra en la Figura 3.8.

Posteriormente, se procedió a medir los espectros de XES de los tres compuestos $Cr_{1-x}Ti_xSe$ sintetizados. Los valores de ΔE obtenidos para cada uno se asociaron con el correspondiente estado de oxidación. Estos resultados se muestran en la Figura 3.8 como círculos coloreados, junto con la

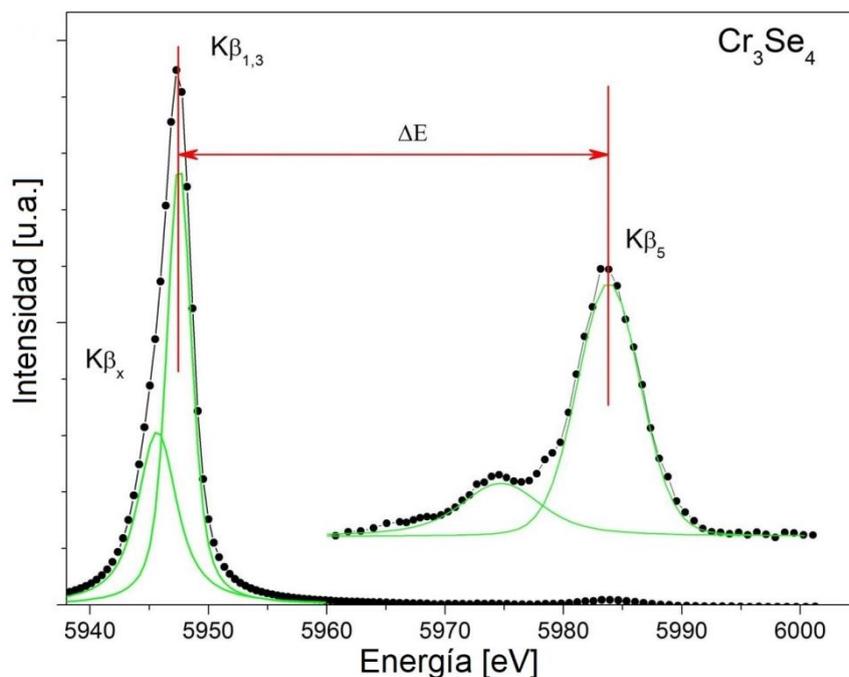


Figura 3.7 – Espectro de emisión $K\beta$ de alta resolución para Cr_3Se_4 . La línea verde indica la descomposición de las señales en funciones tipo pseudo-Voigt. Intensidad en región de energía correspondiente a líneas $K\beta''$ y $K\beta_5$ multiplicada por un factor de 30.

curva de calibración. Como puede observarse, no hay una desviación significativa entre los estados de oxidación para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ respecto al observado para CrSe , inclusive cuando se reemplaza hasta $x = 0,15$ de Cr por Ti. Esto permite descartar la posible formación de cationes de cromo con mayores estados de oxidación, lo que sería un indicador de la presencia de vacancias en el sitio octaédrico.

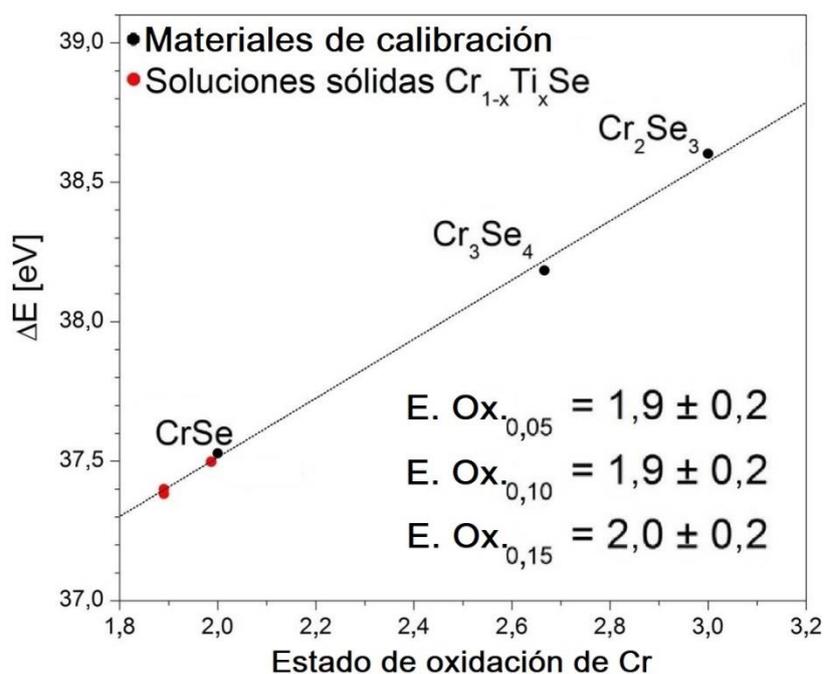


Figura 3.8 – ΔE en función del estado de oxidación para Cr_xSe_y y $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$.

Conductividad eléctrica

Para evaluar el efecto de la sustitución de metales en las propiedades físicas, se midió la resistividad eléctrica en función de la temperatura. Además, resulta de interés determinar el tipo de conductividad para CrSe, ya que si bien se cree que el modelo correcto corresponde a una conductividad de tipo metálica [101], hay estudios que sugieren posible semiconductividad [97].

Para poder llevar a cabo mediciones de este tipo se necesita que la muestra esté en forma de una barra sólida de material compacto, donde exista el mejor contacto posible entre los granos. Esto se consigue sometiendo a una pastilla del material a un nuevo tratamiento térmico. Para las muestras de $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ se utilizaron tiempos y temperaturas de sinterizado idénticas a las de síntesis, basado en informes sobre muestras similares [98, 108]. Las mediciones de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura se realizaron en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche en colaboración con el Dr. Rodolfo D. Sánchez, según el método descrito en el Capítulo 2, para temperaturas entre 80 K y 300 K (Figura 3.9).

Para los cuatro materiales, ρ muestra un aumento a medida que se incrementa la temperatura, lo que parece indicar una conducción metálica. Esto coincide con mediciones informadas para $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Se}$ en bibliografía [100], y confirma que el modelo de electrones itinerantes explica la

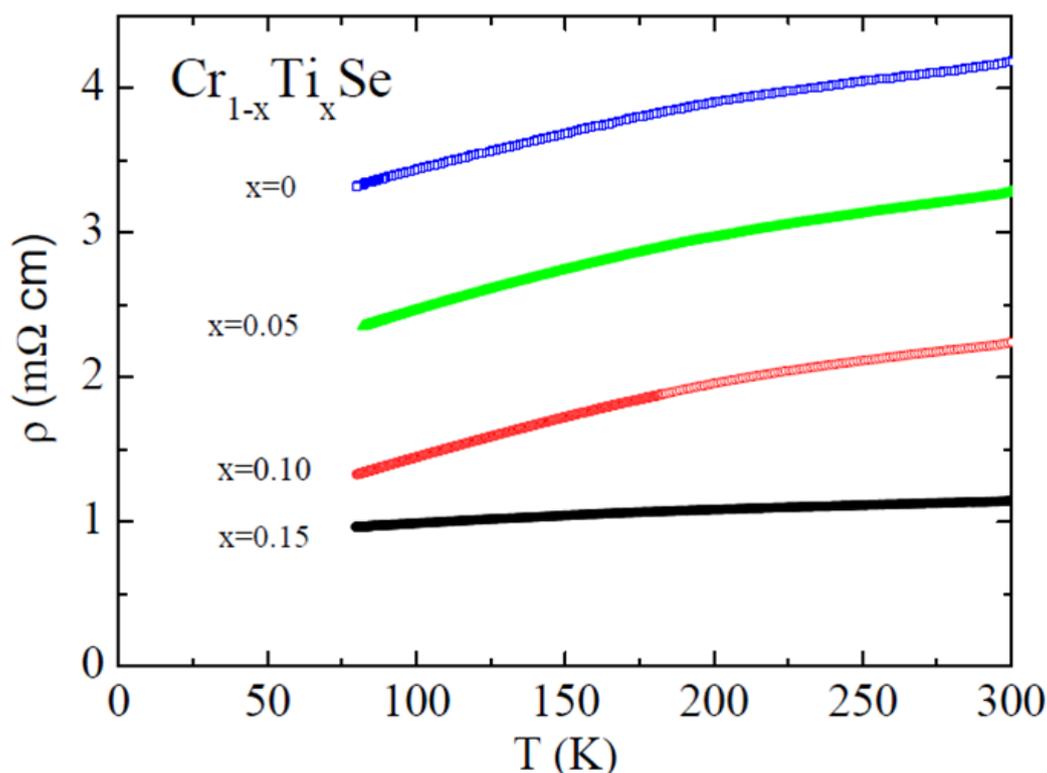


Figura 3.9 – Resistividad eléctrica (ρ) en función de T para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$.

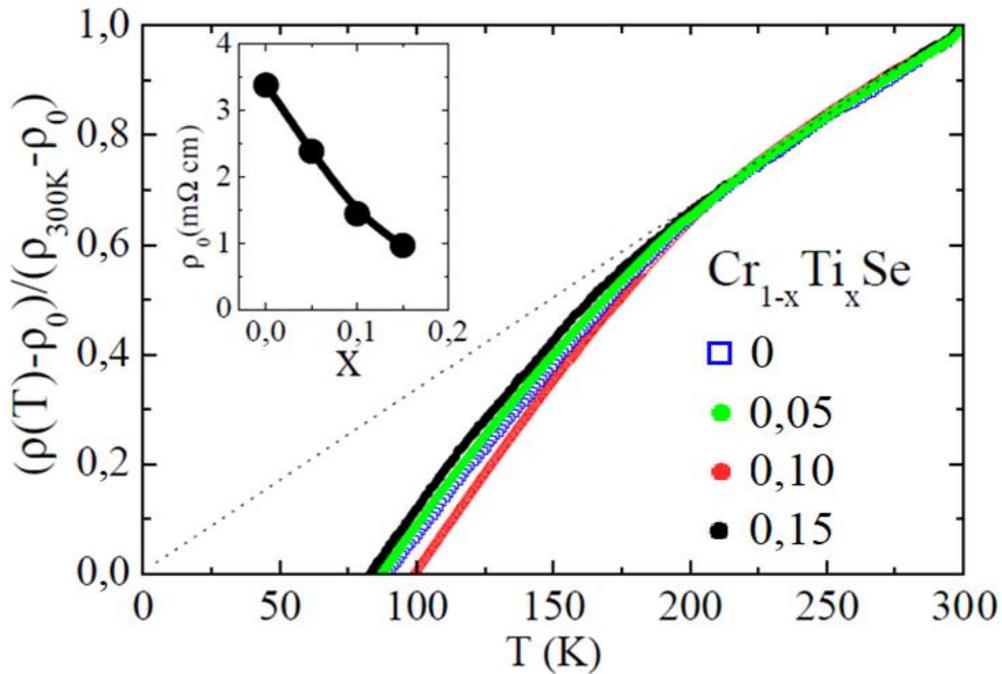


Figura 3.10 – Resistividad eléctrica normalizada en función de T para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$. Normalización según Ecuación 3.1. Recuadro: ρ_0 en función de x .

conductividad en este sistema [101]. Además, los valores obtenidos son relativamente bajos*, siendo del orden de 1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ a 4 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Valores y tendencias similares se han observado para Cr_3S_4 [134], Cr_2Se_3 (en su forma romboédrica) [134, 137] y para las soluciones sólidas $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ [138] y $\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ [109]. El compuesto $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Se}$ manifiesta también una conductividad de tipo metálica con un quiebre cercano a su T_N y valores similares a los registrados en $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$ [108]. El agregado progresivo de Ti produce una marcada disminución de ρ , por lo que aumenta la conductividad del material. En el recuadro de la Figura 3.10 puede verse que este efecto también se observa para ρ_0 , el valor de la resistividad a 0 K extrapolado a partir de la región lineal de alta temperatura. Si bien este tipo de cambio en la resistividad no se ha observado en otras sustituciones catiónicas, es similar a lo que sucede en $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Se}$ al aumentar el nivel de vacancias (δ) [100].

En las curvas experimentales para $x = 0; 0,05$ y $0,10$ puede observarse un cambio en la tendencia alrededor del intervalo 200-225 K. Esto queda en evidencia cuando se normaliza ρ según la expresión

$$\frac{\rho(T)-\rho_0}{\rho_{300\text{K}}-\rho_0}, \quad (3.1)$$

donde $\rho_{300\text{K}}$ es la resistividad medida a 300 K (Figura 3.10). El cambio de tendencia se ve reflejado en la desviación respecto a la línea punteada. Este tipo de desviación se ha asociado previamente

* Como referencia, la resistividad de uno de los metales menos conductores, el manganeso (Mn), es de 0,144 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ [136].

con transiciones magnéticas [92, 109, 139], aunque las temperaturas a las que se observa el quiebre en este caso están levemente por debajo de la T_N más baja informada para CrSe [107]. El hecho de que todos los materiales estudiados presenten un quiebre similar indica que existe algún grado de correlación entre el magnetismo y la conductividad eléctrica en todos ellos.

Para poder discutir la conductividad eléctrica es necesario considerar las energías relativas de los diferentes estados electrónicos [140]. Los posibles mecanismos de conductividad metálica en Cr_xSe_y han sido discutidos con diferentes niveles de detalle por varios autores [91, 99, 101, 104, 134, 138]. Las discusiones sobre sustituciones catiónicas son exiguas, por lo que para poder explicar los cambios en la conductividad producidos por la sustitución de Cr por Ti se debe partir de un modelo general.

Se ha mencionado previamente que el enlace entre Cr y Se tiene un fuerte carácter covalente. Esto implicará el solapamiento entre los orbitales de valencia $4s$ y $4p$ del Se con los orbitales $4s$ y $4p$ del Cr. Por este solapamiento se formarán bandas anchas, de valencia y de conducción. La banda de valencia (enlazante) corresponderá al elemento más electronegativo (Se) y la banda de conducción (antienlazante) al metal. Los estados de oxidación formales de +2 para Cr y -2 para Se quedan entonces definidos asignando toda la banda de valencia al Se y toda la banda de conducción al Cr. El *gap* entre ambas bandas será pequeño debido que Se no es muy electronegativo [91].

Sin embargo, también intervienen orbitales $3d$, que participarán de la mezcla covalente, haciendo que el modelo sea un poco más complejo. Estos orbitales estarán parcialmente ocupados y con energías intermedias entre las dos bandas. El solapamiento entre los orbitales del Se y los orbitales $3d$ del Cr ha sido postulado por cálculos teóricos de densidad de estados, donde los orbitales de energías cercanas al nivel de Fermi se originan predominantemente a partir de orbitales del Cr [104]. La estructura electrónica ha sido censada mediante espectroscopía de fotoemisión UV para CrSe, y los resultados coinciden con los cálculos mencionados. Los orbitales t_{2g} ocupados y desocupados ocupan el espacio por debajo y por encima del nivel de Fermi, respectivamente. Estos niveles t_{2g} están mayormente localizados, mientras que los orbitales e_g efectivamente se solapan con los orbitales $4p$ de Se formando bandas [101].

Otra posibilidad sería que los orbitales d se solaparan de forma directa, formando una banda puramente metálica que permitiría la movilidad de electrones entre metales sin intermediar orbitales del Se. Esta banda será más estrecha que las bandas $s-p$ debido al menor grado de solapamiento [91], y sus electrones tendrán menor movilidad y otra dependencia de ρ con T [140]. La formación de una banda mediante solapamiento de orbitales d generalmente conduce a PM de Pauli independiente de la temperatura [91], como el informado para TiSe [110, 111].

Al conectar todas las observaciones hechas hasta ahora, se evidencia un panorama complejo donde la conductividad eléctrica está necesariamente influenciada por los múltiples mecanismos de enlace e interacción presentes en estos compuestos. En los calcogenuros de metales de transición, los electrones d de los cationes parecen tener un carácter tanto localizado como colectivo. Se intenta ahora considerar lo expuesto para proponer posibles explicaciones del efecto de la incorporación de Ti en los materiales. Por un lado, se ha destacado que Ti produce un aumento en c/a , y puede acortar la distancia d_{M-Se} cuando la sustitución alcanza $x = 0,15$. Esta contracción en d_{M-Se} podría provocar un mayor solapamiento de los orbitales de Se y Cr, ensanchando las bandas y mejorando la conductividad ya presente en CrSe. Esta misma contracción también ha sido asociada a la deslocalización de electrones en algunos sulfuros de metales de transición [132]. Además, Ti^{2+} tendría orbitales d más extendidos y más desocupados que Cr^{2+} , favoreciendo tanto el solapamiento e_g (Ti)- $4p$ (Se) como un posible solapamiento de orbitales d metal-metal, lo que implicaría una mayor deslocalización de los electrones por ambas vías. Las observaciones de PM independiente de la temperatura en TiSe [110, 111] parecen indicar que existe cierto grado de enlace metal-metal a través del solapamiento de orbitales en ese compuesto, inclusive cuando existe un aumento de c/a respecto al valor ideal de 1,633. Cuando la proporción de Ti es más alta ($x = 0,15$), la formación de una banda $d-d$ puede otorgar otra vía adicional mediante la cual se puedan desplazar los electrones en el material. Esto puede inclusive explicar por qué $Cr_{0,85}Ti_{0,15}Se$ tiene una variación de $\rho(T)$ levemente diferente al resto de los materiales sintetizados. Otro indicio de este comportamiento es la similitud de $\rho(T)$ de $Cr_{0,85}Ti_{0,15}Se$ con $\rho(T)$ de $Cr_{0,75}V_{0,25}Se$, ya que VSe también tiene un comportamiento metálico con electrones d itinerantes [108].

Todas las observaciones relativas a los orbitales que intervengan en los diferentes enlaces y a la localización o deslocalización de electrones influenciarán también las propiedades magnéticas del material, que se discuten en la siguiente sección.

Propiedades magnéticas

La caracterización magnética de los materiales sintetizados resulta de interés no sólo por la importancia de las propiedades físicas *per se*, sino también porque pueden proveer información adicional al complejo panorama de enlaces e interacciones presentes. Las mediciones de magnetización se llevaron a cabo en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico

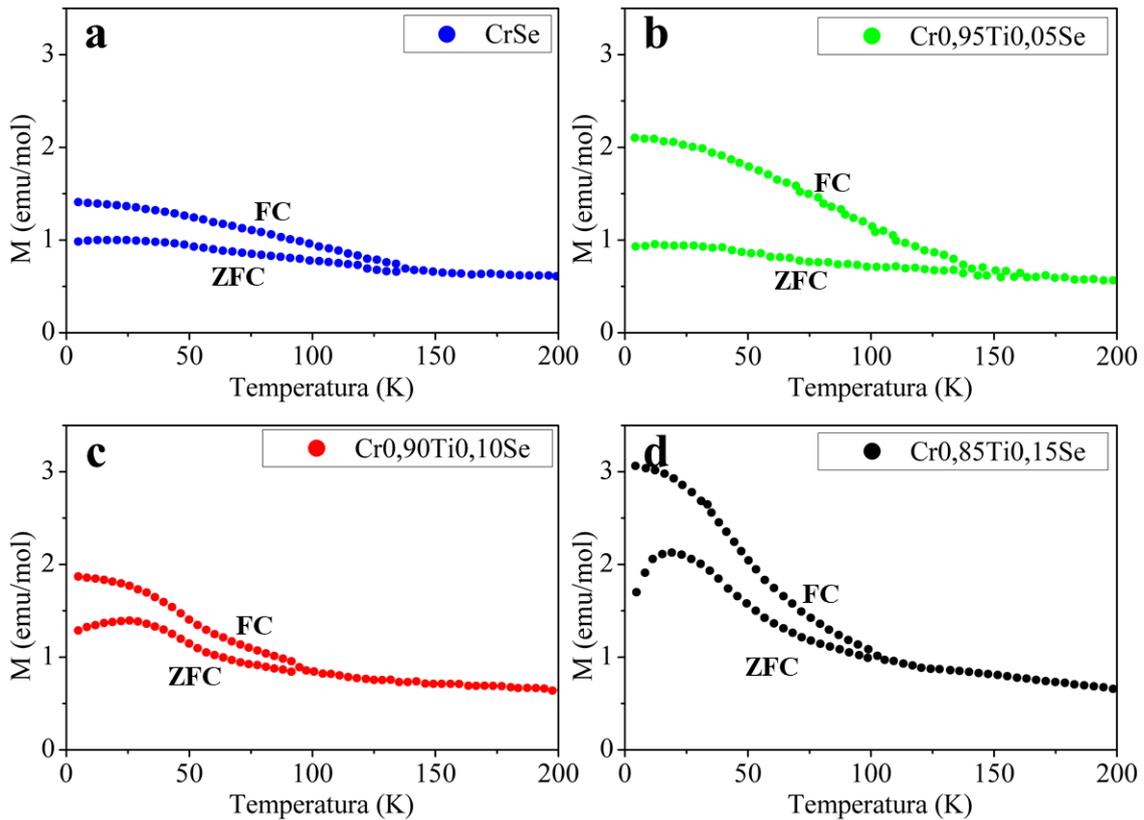


Figura 3.11 – M en función de T para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ en modos ZFC y FC. $H = 100$ Oe. **a)** CrSe, **b)** $\text{Cr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{Se}$, **c)** $\text{Cr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{Se}$ y **d)** $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$.

Bariloche en colaboración con el Dr. Rodolfo D. Sánchez, según los métodos descritos en el Capítulo 2.

Las curvas de magnetización (M) en función de T para los cuatro materiales sintetizados se muestran en la Figura 3.11. En todos los gráficos se observan curvas similares para todos los compuestos, que difieren en la región de bajas temperaturas. La transición AFM no es abrupta, y sólo se puede observar claramente en las gráficas de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de T , como la que se muestra en la Figura 3.12.

El aumento en M que se observa por debajo de 50 K para CrSe y $\text{Cr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{Se}$ ha sido relacionado con la posibilidad de que existan algunas islas paramagnéticas en el material [95]. Este aumento a bajas temperaturas es mucho más marcado para $\text{Cr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{Se}$ y $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$. Se han encontrado comportamientos similares en Cr_2Se_3 , que corresponden a una transición entre dos estructuras AFM diferentes observadas por DNP: una de baja temperatura y otra cerca del máximo [141]. En otra publicación, un comportamiento muy parecido para $\text{Cr}_2\text{Se}_{2,8}\text{Te}_{0,2}$ ha sido asociado con un ordenamiento FiM o WFM, con los cambios en orden magnético asociados a los cambios electrónicos producidos por la incorporación de Te [137]. Mientras tanto, curvas similares tanto en modo ZFC como en modo FC se asignaron a un estado de *spin glass* en Cr_4TiSe_8 , verificado por la

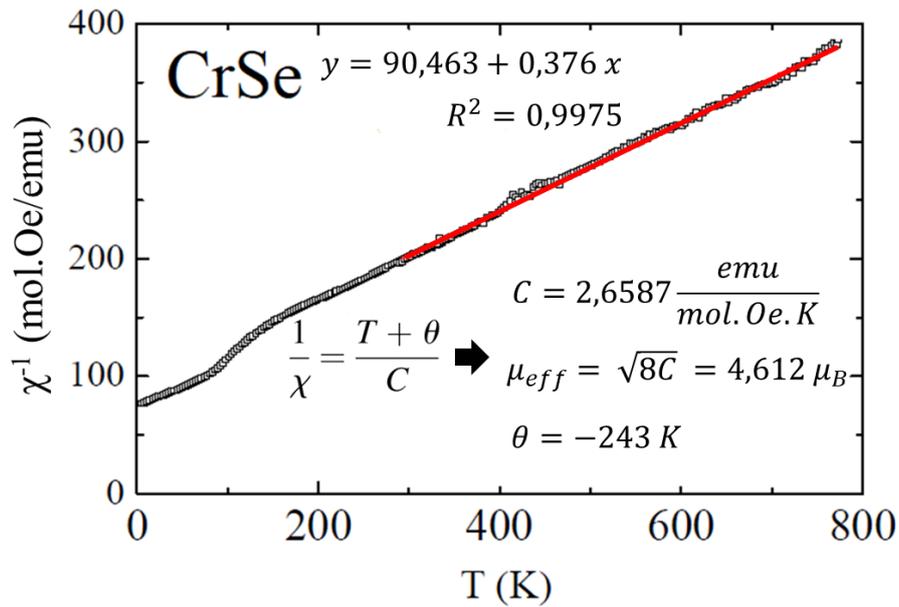


Figura 3.12 – Inversa de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) en función de T para CrSe. Se incluye ajuste según Ley de Curie-Weiss para la región paramagnética, con la regresión lineal en rojo.

modulación del *background* de DNP [119]. Si bien con los datos recopilados en este trabajo no se puede definir de cuál de estas opciones se trata, queda claro que el aumento de la magnetización seguido por una caída representa una competencia entre más de un orden magnético posible. La competencia de estructuras magnéticas AFM a bajas temperaturas ya se ha detectado en sistemas similares como $\text{CrSe}_{1-x}\text{Se}_x$ [103]. Esta competencia no resulta sorprendente debido al delicado equilibrio entre las constantes de intercambio $J_{\text{Cr-1er vecino}}$, $J_{\text{Cr-2do vecino}}$ y $J_{\text{Cr-3er vecino}}$ que debe ocurrir para obtener una estructura magnética tipo “paraguas” [142]. De hecho, esta estructura magnética se ha observado únicamente en CrSe [92, 96]. Cualquier cambio en el entorno de un Cr puede ser suficiente para romper este equilibrio, lo que causaría una estructura magnética diferente, al menos en forma local. Si esto ocurre en suficientes puntos a lo largo del material (lo que se hace más probable a mayores valores de x), la estructura magnética empezará a cambiar en más zonas, produciendo una mezcla de efectos observados o fenómenos de frustración.

Un estudio de la región paramagnética del material permite obtener dos parámetros de interés que amplían la caracterización sobre las interacciones magnéticas del sistema: la constante θ de Weiss y el momento magnético efectivo (μ_{eff}). En la literatura disponible se ha mencionado la observación de cierto grado de orden AFM que permanece hasta temperatura ambiente [95, 96]. Además, algunas T_N informadas para CrSe pueden llegar hasta 280 K [103], por lo que para poder realizar un estudio de la región paramagnética del material fue necesario realizar mediciones a temperaturas más altas que los límites de un SQUID. Por este motivo, se recurrió a experimentos de M en función de T a altas temperaturas en una balanza de Faraday, también en colaboración con el

Dr. Rodolfo D. Sánchez del Centro Atómico Bariloche. Para poder someter las muestras a altas temperaturas, primero se verificó su estabilidad mediante análisis termogravimétrico (TGA) hasta 900 K en atmósfera de N_2 , sin observar cambios significativos en las masas de las muestras.

Los datos de susceptibilidad obtenidos en SQUID para bajas temperaturas se combinan con los obtenidos para la región de altas temperaturas en la balanza de Faraday. Un gráfico de la inversa de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) obtenida combinando ambos experimentos se muestra en la Figura 3.12 para CrSe. En este gráfico se puede observar un leve desvío de la linealidad por debajo de 250 K (posible T_N), y otro desvío más marcado alrededor de 100 K. Esta segunda transición coincide con la temperatura a la que se observa un orden AFM completo en CrSe, cuando la estructura tipo “paraguas” alcanza su configuración definitiva [96]. El ordenamiento AFM no aparece de inmediato, sino que se establece a lo largo de un intervalo de temperaturas. Observaciones similares se han hecho en CrSe [95, 107]. Esta posible T_N es un poco superior a la temperatura de transición eléctrica propuesta a partir del gráfico de resistividad eléctrica normalizada (Figura 3.10), del orden de 200 K, aunque es muy probable que los dos eventos estén conectados y el cambio de tendencia se deba al cambio en la dispersión de los electrones por los momentos magnéticos antes y después de una transición PM-AFM.

A partir de la regresión lineal de la región de alta temperatura que se muestra en la Figura 3.12, y aplicando la ley de Curie-Weiss (Ecuación 1.11), se pueden obtener los parámetros de interés θ y μ_{eff} . La regresión lineal se toma desde las temperaturas más altas hasta aproximadamente 250 K, donde la curva se empieza a desviar de la linealidad. El mismo tipo de análisis se realizó para todos los gráficos de $1/\chi(T)$ para los materiales $Cr_{1-x}Ti_xSe$ sintetizados. La variación de θ y μ_{eff} en función de x se muestra en la Figura 3.13.

Todos los valores de θ calculados son negativos, lo que indica una interacción que favorecería arreglos antiparalelos. Esto explicaría que todos los compuestos de esta familia se comporten en gran medida como AFM. A medida que aumenta x , se observa un aumento de θ , adoptando valores menos negativos. Esto indicaría una disminución de la fuerza de las interacciones AFM en el material. La presencia de AFM en compuestos MSe con estructura tipo NiAs está asociada al intercambio directo entre metales [143]. Al reemplazar Cr por Ti, estas interacciones van a modificarse. El comportamiento magnético informado para TiSe consiste únicamente en paramagnetismo de Pauli, principalmente debido a la deslocalización de electrones d [110, 111]. Por este motivo, en principio no contribuiría a las interacciones AFM, lo que puede debilitar el promedio de estas fuerzas en el material. Otro factor que contribuye en la misma dirección es el aumento de d_{M-M} , ya que se ha demostrado que cuando aumenta la distancia Cr-Cr (reemplazando Se por Te, por ejemplo) disminuyen las interacciones directas metal-metal, de carácter AFM, y el

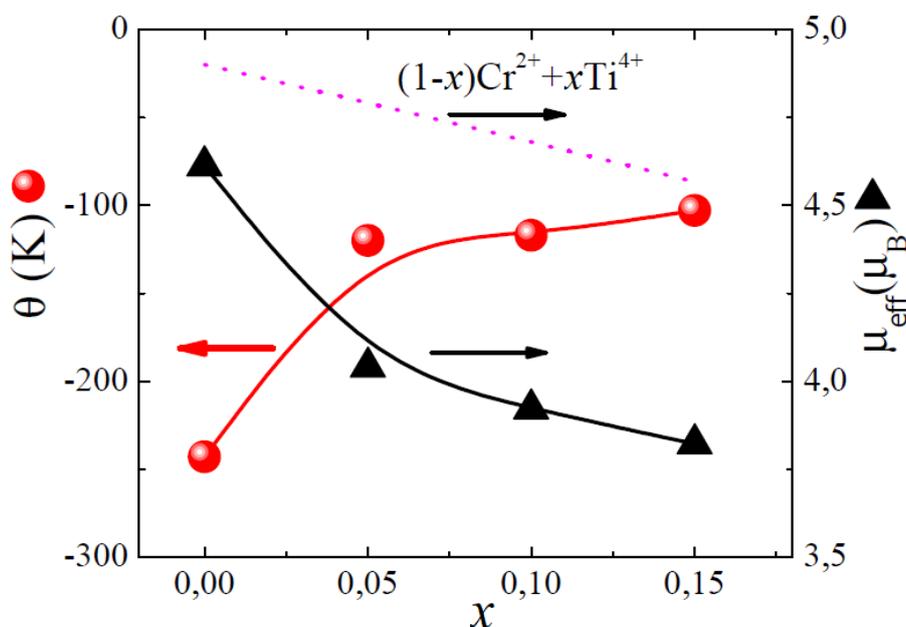


Figura 3.13 – θ de Weiss (círculos rojos) y μ_{eff} (triángulos negros) en función de x para $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ determinados a partir de ajustes según la Ley de Curie-Weiss.

material se torna progresivamente FM [105]. La tendencia opuesta (una θ más negativa) se observa en $\text{CrSe}_{1-x}\text{S}_x$ al aumentar x . S tiene un radio menor a Se, lo que provoca una menor d_{M-M} y por lo tanto una interacción AFM directa más fuerte [127].

El valor de μ_{eff} obtenido para CrSe ($4,612 \mu_B$) coincide con los informados en literatura [102, 103, 120], y se encuentra muy cerca del valor observado para iones Cr^{2+} de alto spin ($4,9 \mu_B$) [16]. El cambio en el valor de μ_{eff} en función x se puede ver en la Figura 3.13 junto a una comparación con la línea recta punteada que indica la tendencia que se observaría si el momento magnético de Cr adoptara el valor observado para el catión Cr^{2+} de $4,9 \mu_B$, y el Ti no aportara ningún momento paramagnético (esto implicaría un $\mu_{eff} = 0 \mu_B$, análogo al hipotético caso de un catión Ti^{4+} , un catión no magnético). Como se puede observar, la variación de μ_{eff} es muy diferente a este supuesto, disminuyendo de forma mucho más abrupta. Esto sugiere que la incorporación de Ti en la estructura está provocando cambios sobre la estructura electrónica del Cr, y que no aporta un momento magnético propio significativo. Esto generalmente ocurre cuando existe un grado importante de solapamiento $d-d$ y el modelo de electrones localizados deja de funcionar, por lo que los momentos magnéticos calculados asumiendo electrones en orbitales localizados del catión no coinciden con los observados [92]. Una posible explicación encuentra correlación con la deslocalización de los electrones e_g . En el compuesto CrSe se encontró correspondencia del μ_{eff} con el correspondiente a Cr^{2+} de alto spin, por lo que se puede asumir que en este caso los electrones se encuentran localizados sobre el catión, con 4 electrones d propios por Cr. Al agregar Ti, un aumento en el solapamiento de los orbitales e_g podría empezar a deslocalizar electrones en una nueva banda

metálica $d-d$. La formación de esta banda ya había sido sugerida en la interpretación de los datos de conductividad eléctrica (véanse Figuras 3.9 y 3.10). Estos electrones ya no se comportarían como electrones localizados, disminuyendo el μ_{eff} más de lo que disminuiría solo por el reemplazo de Cr^{2+} por un catión diamagnético. Una disminución de este tipo del μ_{eff} se ha observado en $\text{CrSe}_{1-x}\text{As}_x$, donde se manifiesta que “el número de electrones por átomo de Cr decrece más rápido que el número de electrones por fórmula unidad”, cuando átomos de Se son sustituidos por átomos de As [127]. En esa publicación se sugiere que el cambio se debe a cambios de la estructura electrónica sobre el Cr, que en ese caso (infiriendo a partir de los μ_{eff} observados) podría deberse a un cambio de estado de oxidación de Cr^{2+} a Cr^{3+} por el cambio del anión. Sin embargo, en las mediciones de XES para los materiales sintetizados en este trabajo no parece evidenciarse un cambio en el estado de oxidación de Cr. Otra explicación posible sería que la incorporación de Ti^{2+} produjese distorsiones (como la disminución de d_{M-Se}) que cambiasen la coordinación alrededor de algunos cationes Cr^{2+} lo suficiente como para que ocurra una transición electrónica de alto a bajo spin, cambiando su $\mu_{esperado}$ a $3,2 \mu_B$ o $3,3 \mu_B$, aunque no hay otros datos disponibles que permitan verificar esta hipótesis. Además, este cambio es poco probable porque el Se^{2-} es un ligando con efecto π -donor, y como tal, generará campos cristalinos débiles, que favorecen configuraciones de alto spin.

Las mediciones magnéticas pudieron aportar algunas discusiones adicionales sobre el enlace en los compuestos sintetizados. En particular, se destaca la posibilidad de que la deslocalización de los electrones por el agregado de Ti permita explicar cambios tanto en las propiedades eléctricas como las magnéticas. Además, la comparación y correspondencia con otros informes de literatura permiten plantear algunas hipótesis sobre los interrogantes que surgen de los datos experimentales.

Conclusiones

A partir de la información recabada en literatura, se diseñaron compuestos de fórmula $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ con $x = 0; 0,05; 0,10$ y $0,15$ en búsqueda de propiedades magnéticas y eléctricas complejas que manifestaran posibles correlaciones entre ellas. Se diseñaron métodos de síntesis adecuados para cada uno de los materiales, que consistieron en la reacción de los elementos constituyentes en ampollas evacuadas, obteniendo purezas superiores al 98% en todos los casos. Los estudios estructurales confirmaron que se obtuvo la estructura deseada, de tipo NiAs, para todos

los compuestos sintetizados. Mediante mediciones de XES se pudo constatar que los cationes Cr conservan una carga formal 2+ como en CrSe a pesar de las sustituciones con Ti.

La caracterización eléctrica y magnética del sistema $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ permitió extraer algunas conclusiones interesantes. El aumento de la conductividad eléctrica de tipo metálica con la incorporación de Ti es la más destacable de las observaciones. La conductividad observada se acerca a la de algunos metales, con un orden de magnitud de diferencia. Se propuso una explicación posible para este incremento en la conductividad basándose en los posibles cambios en la estructura de bandas que generaría el reemplazo de Cr por Ti, teniendo en cuenta la información sobre cambios estructurales obtenida por DRXP. Una distancia $d_{\text{M-Se}}$ menor a la suma de los correspondientes radios iónicos sugiere un fuerte grado de solapamiento entre los orbitales de los diferentes elementos en el material. Esto se ha comparado con informes anteriores que indican fenómenos similares para materiales con una marcada deslocalización electrónica.

Las mediciones de magnetización y su correspondiente análisis también parecen coincidir con un modelo donde los electrones están cada vez más deslocalizados debido a la adición de Ti. La fuerte caída en μ_{eff} sugiere que el reemplazo de Cr por Ti contribuye a deslocalizar electrones que se asignaban a orbitales del Cr. Además, los resultados de medidas de magnetización sugieren que las interacciones de intercambio magnético en el material cambian lo suficiente como para modificar la estructura magnética en forma de “paraguas”. A su vez, estas observaciones plantean nuevos interrogantes sobre cuáles son exactamente las estructuras magnéticas en competencia que provocan el comportamiento a baja temperatura para $\text{Cr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{Se}$ y $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$.

En la complejidad de este sistema se deja entrever cierta correlación entre los electrones, cambiando las propiedades eléctricas y magnéticas de forma notable con pequeñas sustituciones en el sitio octaédrico. La observación de un cambio de tendencia en la resistividad a una posible temperatura de transición magnética refuerza esta idea. Esto resulta muy prometedor para futuras investigaciones, incluyendo la medición de posibles acoplamientos entre los dos tipos de propiedades.

Capítulo 4

Perovskitas $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

En este capítulo se presenta la síntesis y la caracterización estructural y magnética de los óxidos con estructura de perovskita $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er). Estos óxidos se sintetizaron por descomposición térmica de precursores obtenidos por el método sol-gel. Se realizó la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos. Se realizaron además mediciones de magnetización en función de la temperatura. Todos los compuestos sintetizados poseen transiciones de reorientación de spin, que consisten en una rotación concertada de los momentos magnéticos. Se encontraron diversos comportamientos magnéticos a bajas temperatura, ligados a la identidad del catión R^{3+} en cada caso. Los compuestos presentaron además otras propiedades de interés como transiciones metamagnéticas y expansión térmica negativa. Se discuten las complejas interacciones magnéticas que dan origen a los diferentes fenómenos observados.

Introducción y antecedentes

Los óxidos de fórmula ABO_3 con estructura de perovskita han sido considerados por mucho tiempo como un campo de pruebas de la química del estado sólido debido al amplio rango de propiedades que pueden conseguirse dentro de esta estructura. Esto se debe a su enorme flexibilidad composicional y a los diferentes tipos de orden que pueden surgir en sus subredes, y también a la posibilidad de tolerar vacancias o composiciones no estequiométricas.

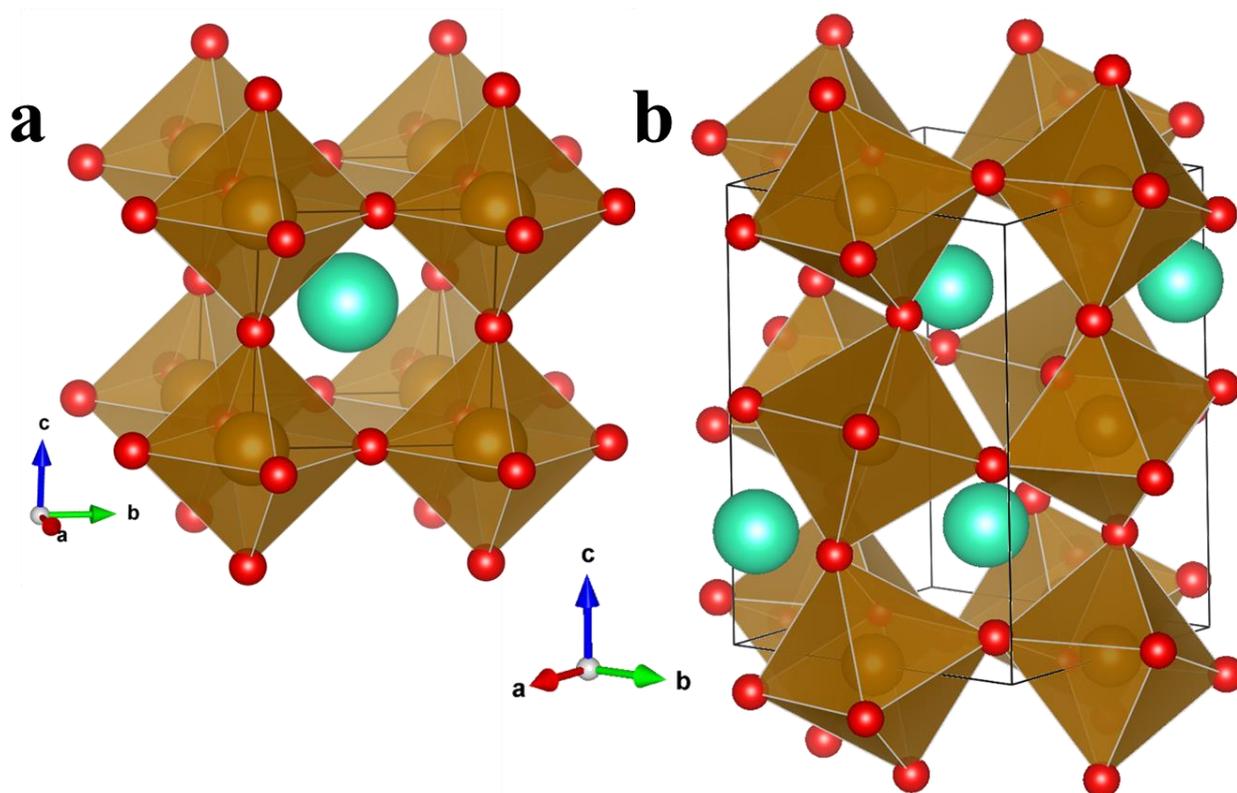


Figura 4.1 – Estructuras tipo perovskita ABO_3 . Esferas celestes: A^{a+} ; esferas marrones: B^{b+} ; esferas rojas: O^{2-} . **a)** Perovskita cúbica ($Pm-3m$). **b)** Perovskita ortorrómbica ($Pbnm$).

La estructura de perovskita clásica consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de una mezcla ordenada de cationes A^{a+} y aniones óxido (O^{2-})* en una proporción 1:3, con B^{b+} ocupando los sitios octaédricos formados por seis aniones O^{2-} . Esto produce una celda unidad cúbica definida en el grupo espacial $Pm-3m$. La estructura también puede ser entendida como una red tridimensional de octaedros BO_6 unidos por los vértices, que aloja cationes A^{a+} en sitios intersticiales de coordinación doce [61]. En la descripción de la estructura de perovskita, suele referirse al sitio ocupado por este catión con coordinación doce como “sitio A”, mientras que la posición dentro del octaedro suele denominarse “sitio B”. Una ilustración de la perovskita cúbica clásica se muestra en la Figura 4.1.a. En ocasiones los octaedros pueden girar respecto a los ejes cristalográficos debido a la composición química del material. Esto da lugar a ciertas distorsiones en la estructura. Una forma específica de giro de los octaedros conduce a la formación de perovskitas con estructura ortorrómbica, definida en el grupo espacial $Pnma$. Tradicionalmente, esta estructura se define en el grupo espacial no convencional $Pbnm$, que solo difiere del grupo $Pnma$ en la elección de los ejes cristalográficos. Esta convención se adoptará durante este capítulo. La estructura de perovskita ortorrómbica definida en el grupo espacial $Pbnm$ se muestra en la Figura 4.1.b en una orientación que permite destacar su relación con la estructura de perovskita cúbica

* Existen perovskitas en las que el anión es un halógeno (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [61], pero los materiales que se discutirán en este capítulo tienen como anión al óxido (O^{2-}) en todos los casos.

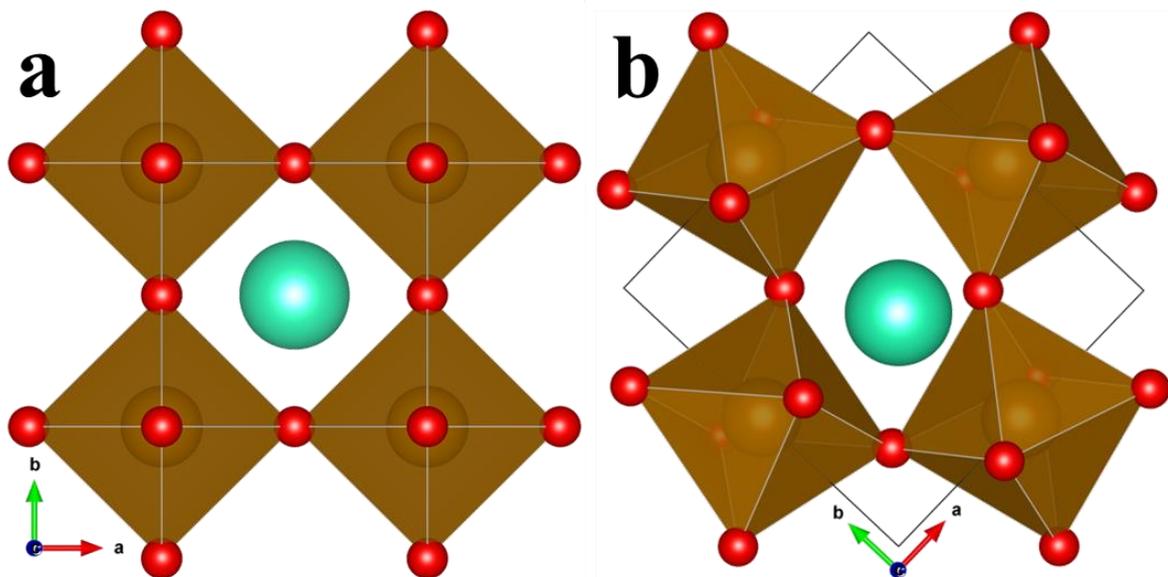


Figura 4.2 – Comparación de octaedros en perovskitas cúbica ($Pm-3m$) (a) y ortorrómbica ($Pbnm$) (b). Esferas celestes: A^{a+} ; esferas marrones: B^{b+} ; esferas rojas: O^{2-} . Se omitieron algunos iones en la perovskita ortorrómbica para destacar la similitud pseudocúbica.

simple. El giro de los octaedros conteniendo B^{b+} puede apreciarse en la comparación de las Figuras 4.2.a y 4.2.b, desde la vista a lo largo del eje c . El giro de los octaedros también produce notables cambios en la coordinación del catión que ocupa el sitio A. En la perovskita cúbica clásica, esta coordinación doce adopta una geometría de cubo-octaedro, que consiste en un cubo con sus vértices truncados. Este poliedro comparte caras con los octaedros que lo rodean, por lo que una rotación de los mismos también modificará su geometría.

Un conjunto de perovskitas ortorrómbicas con estequiometría RMO_3 (donde R^{3+} es un catión lantánido en el sitio A, y M^{3+} un catión de metal de transición en el sitio B) ha sido estudiado en detalle por más de medio siglo. Muchas de las interesantes propiedades de estos compuestos surgen de una compleja interacción magnética entre cationes que contienen electrones $3d$ y $4f$ desapareados. En este conjunto se destacan dos familias: las ortoferritas ($RFeO_3$) y las ortocromitas ($RCrO_3$). Estas familias han sido estudiadas principalmente por sus propiedades magnéticas. La subred de Cr^{3+} en las ortocromitas se ordena de forma AFM entre 120 K y 300 K, mientras que en las ortoferritas la subred de Fe^{3+} también se ordena de forma AFM, pero a mayores temperaturas (entre 620 K y 740 K). En ambos casos, esta primera T_N depende del radio de R^{3+} y los cambios estructurales que esto genera, independientemente del comportamiento magnético del lantánido [144, 145]. La notable diferencia entre la T_N de estas dos familias se atribuye a que las interacciones de superintercambio para $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ son mucho más fuertes que para $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$. Si bien el ordenamiento es principalmente AFM, aparece un pequeño *canting* que produce un pequeño momento neto, dando lugar a ferromagnetismo débil (WFM) [146, 147]. En algunos casos

también se observa orden en la subred de R^{3+} . Esto ocurre a temperaturas mucho más bajas, usualmente por debajo de 10 K. Por encima de esta temperatura, los cationes R^{3+} se comportan de forma PM [148, 149].

Entre las propiedades que presentan estos compuestos, la de mayor interés para este trabajo resultó la presencia de transiciones de reorientación de spin (RS). Este tipo de transiciones consiste en la rotación de los momentos magnéticos individuales con respecto a un eje cristalográfico. La transición RS puede ser provocada por un cambio de temperatura, un campo magnético externo [150] o inclusive mediante pulsos de luz [151]. Las transiciones RS son causadas por una competencia entre el intercambio anisotrópico-simétrico y las interacciones de intercambio antisimétrico de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) entre M^{3+} y R^{3+} . Las temperaturas a las que ocurre este tipo de transición, así como también las estructuras magnéticas antes y después de la transición, están condicionadas por la combinación de cationes y sus interacciones magnéticas [152]. Las transiciones de RS también se han observado en la perovskita $YFe_{1-x}Mn_xO_3$, que contiene a Y^{3+} en el sitio A, un catión diamagnético, y dos cationes de metales de transición (Fe^{3+} y Mn^{3+}) distribuidos de forma aleatoria en el sitio B. En este caso, se cree que la RS es causada por las diferentes contribuciones a la anisotropía magnética de cada catión de metal de transición [153]. Las transiciones de RS han cobrado más relevancia recientemente ya que en algunos materiales se ha observado la aparición de ferroelectricidad en conexión con el orden WFM de la subred de M^{3+} , desapareciendo la polarización eléctrica luego de una transición de RS hacia una estructura magnética sin *canting* [39, 46, 47, 154].

En este contexto, se propuso explorar las estructuras magnéticas y transiciones de RS del sistema mixto ortoferrita-ortocromita de perovskitas $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ con $R =$ terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho) y erbio (Er). La exploración de este sistema es una continuación del trabajo de tesis doctoral del Dr. Fernando Pomiro, donde se trabajó sobre perovskitas de idéntica fórmula pero con $R =$ tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu) [57, 89], por lo que se hará referencia a estos resultados a fines comparativos.

Las perovskitas $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ no representan materiales completamente nuevos. Ya se han informado como sistemas de estudio de propiedades básicas, particularmente sobre los efectos de la mezcla de metales de transición M^{3+} en las propiedades magnéticas [155, 156]. Además, se han observado algunas propiedades magnetoeléctricas de interés en estos materiales. Por ejemplo, tanto $DyFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ como $HoFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ han sido investigados como materiales magnetodieléctricos [157-159]. Muchas otras propiedades interesantes se han observado en ortocromitas y ortoferritas relacionadas, incluyendo efectos magnetocalóricos [43, 160-162], magnetización reversa [57, 163], expansión térmica negativa [57] y otros efectos magnetoeléctricos [43, 164]. Todas estas

propiedades son muy dependientes de las interacciones magnéticas entre los cationes involucrados [44]. Queda claro que diferentes mezclas de cationes añaden complejidad adicional al sistema, lo que puede conducir a nuevas propiedades. Más aún, un conocimiento profundo sobre las interacciones relevantes permite la sintonización de estas propiedades y la temperatura a la que puedan ocurrir mediante la modificación de la estequiometría del compuesto diseñado [156, 164-166].

El principal objetivo del estudio de las perovskitas $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ en esta tesis doctoral fue conocer la variación de la estructura magnética en función de la temperatura y composición. Debido a la íntima correlación entre estructura, interacciones magnéticas y propiedades físicas, caracterizar las transiciones magnéticas del material mediante distintos métodos representa una parte muy importante de la comprensión de estas propiedades. Más aún, el conocimiento del comportamiento de estas interacciones permite la posterior sintonización de las condiciones a las que aparecen las propiedades mediante variaciones en la estequiometría del sistema.

Síntesis e identificación de fases

Las muestras de $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb, Dy, Ho and Er}$) se prepararon mediante el método sol-gel descrito en el Capítulo 2. Además de las ventajas ya mencionadas, en el caso de la síntesis de estas perovskitas el método sol-gel aporta un beneficio adicional. La aleatoriedad de los cationes en la solución permite que los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} se distribuyan homogéneamente en todo el precursor, generando eventualmente un sólido que conserva esa distribución aleatoria en su sitio B. Esto permitirá que un catión Fe^{3+} tenga igual probabilidad de tener como vecino otro catión Fe^{3+} o un catión Cr^{3+} , por lo que la formación de “parches” ricos en uno u otro catión debería verse desfavorecida [50, 51]. De esta manera, las propiedades observadas corresponderán a las del sistema aleatorio, minimizando los posibles efectos producto de las correspondientes ortoferritas u ortocromitas sin sustituir.

Los reactivos utilizados consistieron en cantidades estequiométricas de R_2O_3 (99,9+%, STREM), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico, Merck) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9+%, STREM). El precursor se fabricó según el método descrito en el Capítulo 2. Este precursor fue posteriormente compactado en forma de pastilla y tratado en atmósfera de aire a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, con rampas

de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto. Los productos finales son polvos finos de color marrón anaranjado. Para realizar los posteriores experimentos de DNP se requieren grandes volúmenes de muestra (del orden de 1 a 4 gramos), por lo que en general se realizan dos o más procesos de síntesis para obtener cantidad suficiente de material. En estos casos cobra aún más importancia la caracterización previa de cada lote sintetizado.

La primera caracterización que se efectúa sobre los productos de la síntesis es DRXP para determinar la pureza de los productos obtenidos. Los patrones de DRXP para los cuatro materiales de interés se muestran en la Figura 4.3. En este caso, los patrones de DRXP que se muestran se obtuvieron en colaboración con la Dra. Christine Martin del Laboratoire CRISMAT de Caen, Francia. El difractómetro empleado cuenta con un filtro que elimina la radiación $K\alpha_2$ del ánodo de Cu, por lo que $\lambda = \text{Cu } K\alpha_1 = 1,54054 \text{ \AA}$. Estos patrones fueron obtenidos a temperatura ambiente.

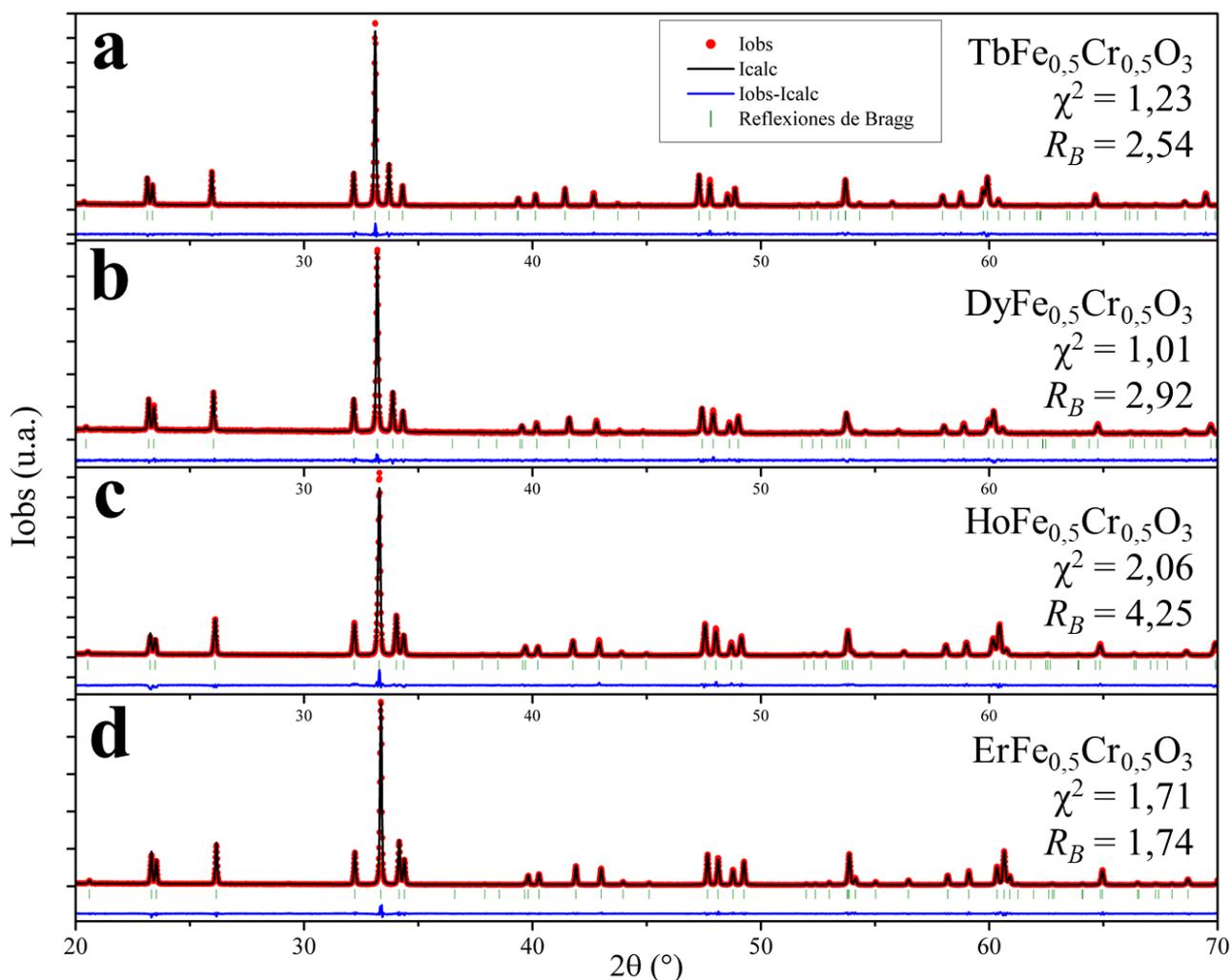


Figura 4.3 – Patrones de DRXP para $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ con sus respectivos análisis Rietveld. $\lambda = \text{Cu } K\alpha_1 = 1,54054 \text{ \AA}$ a) Tb, b) Dy, c) Ho y d) Er. Reflexiones de Bragg indican picos correspondientes al material sintetizado.

Los patrones de DRXP obtenidos son consistentes con estructuras de tipo perovskita ortorrómbica. Se pudo constatar que todas las muestras pertenecían al grupo espacial *Pbnm*. En todos los casos, los materiales se obtuvieron con un 100% de pureza, sin indicios de impurezas o restos de reactivos sin reaccionar. Tampoco se observaron picos adicionales que indicaran la formación de superestructuras o algún orden diferente del contemplado en el modelo asumido. Esto permite descartar cualquier posible ordenamiento de los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} en el sitio B, lo que confirma su distribución aleatoria. Esto es lo esperado para estas perovskitas, debido a que se ha establecido que los dos principales factores que impulsan el ordenamiento de los cationes que ocupan el sitio B de una perovskita son una diferencia de carga de al menos 2 y una diferencia de radios mayor a 0,20 Å [167]. Fe^{3+} y Cr^{3+} poseen igual carga y sus radios son muy similares (0,645 Å y 0,615 Å respectivamente [132]), por lo que se espera que adopten una distribución completamente aleatoria.

Caracterización estructural mediante DRXP

Para realizar la caracterización de la estructura cristalina, se analizaron los datos de DRXP mediante el método de Rietveld [77] empleando el software FULLPROF [84, 85], según lo estipulado en el Capítulo 2.

En la estructura tipo perovskita ortorrómbica definida en el grupo espacial *Pbnm*, la celda unidad contiene cuatro veces la fórmula unidad. Los iones se distribuyen en los sitios de Wyckoff de la siguiente forma:

- Los cationes R^{3+} ocupan sitios $4c$ ($x, y, 1/4$).
- Los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} están aleatoriamente distribuidos en el sitio $4b$ ($1/2, 0, 0$).
- Los aniones O^{2-} ocupan dos sitios de Wyckoff diferentes, $4c$ ($x, y, 1/4$) y $8d$ (x, y, z).

Cabe destacar que Fe^{3+} y Cr^{3+} son indistinguibles por métodos de DRXP convencionales debido a la similitud en número de electrones. Esta imposibilidad técnica combinada con la distribución aleatoria a lo largo del material genera que en el sitio $4b$ se observe una densidad electrónica consistente con un promedio de ambos cationes. Por este motivo, a los fines prácticos se divide la ocupación en dos partes iguales y se asigna un 50% a cada catión. Los parámetros de red obtenidos a través del análisis Rietveld de los patrones de DRXP se resumen en la Tabla 4.1, y su relación con el radio del catión R^{3+} se muestra en la Figura 4.4.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	$r(R^{3+})$ (Å)
TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	5,31229(5)	5,56024(5)	7,61006(7)	224,783(1)	1,095
DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	5,28654(7)	5,55910(7)	7,5886(1)	223,017(1)	1,083
HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	5,26346(6)	5,55621(7)	7,57149(9)	221,427(1)	1,072
ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	5,24458(3)	5,55175(3)	7,55599(5)	220,005(1)	1,062

Tabla 4.1 – Resumen de parámetros de celda para RFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃. Valores obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP. El número entre paréntesis indica el error en la última cifra significativa. Radios iónicos de R³⁺ para coordinación nueve extraídos de referencia [132].

A partir de los datos de la Tabla 4.1 y la Figura 4.4 se pueden realizar algunas observaciones. En primer lugar, los parámetros de red muestran un aumento lineal con el aumento del radio iónico de R³⁺. Esta expansión en la celda unidad es consistente con la incorporación de un catión R³⁺ más voluminoso. La excepción es el parámetro b de TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃, que tiene prácticamente el mismo valor que para DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃. Esta observación coincide con lo observado para las correspondientes ortoferritas [146], ortocromitas [145] y también para sistemas mixtos ortoferrita-ortocromita [168]. En estos últimos materiales, curiosamente, la incorporación de cationes lantánidos más grandes que Tb³⁺ se corresponde con una disminución de b . Los parámetros de red observados son intermedios entre los informados para las correspondientes ortoferritas y ortocromitas. Esto se debe a la diferencia de radios iónicos entre Fe³⁺ y Cr³⁺, y efectos similares se ha informado para sistemas relacionados como ErFe_{0,75}Cr_{0,25}O₃ [156] y HoFe_{1-x}Cr_xO₃ [169].

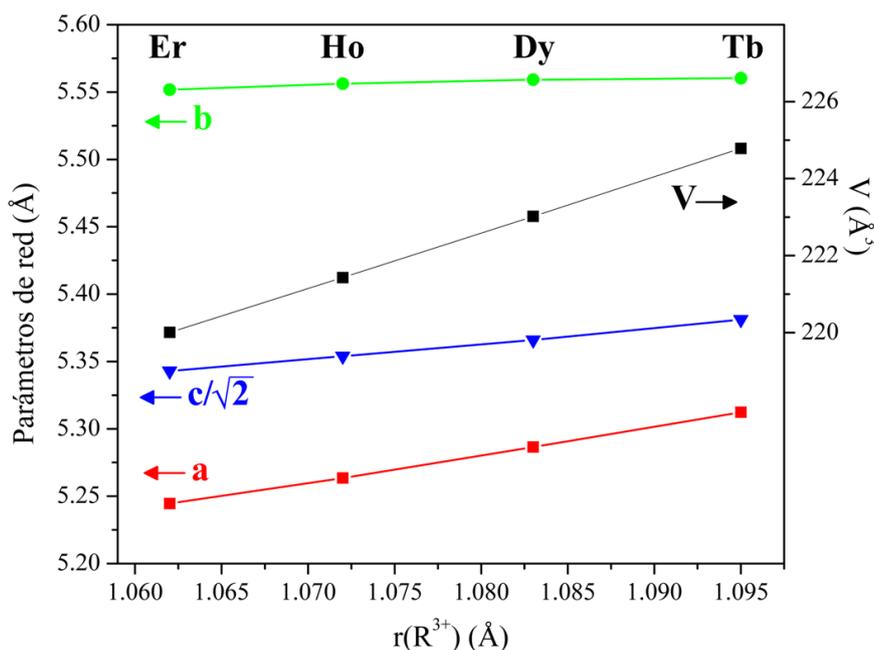


Figura 4.4 – Parámetros de red y volumen de celda unidad en función del radio iónico del catión R³⁺. Datos en Tabla 4.1.

Mediante DRXP también se pudieron determinar las posiciones de los cationes R^{3+} dentro de la celda unidad, ya que su sitio de Wyckoff permite movimiento en el plano xy . Los valores obtenidos fueron utilizados como punto de partida para el refinamiento de los datos de DNP, que se muestran más adelante.

Propiedades magnéticas

Como se mencionó durante la introducción, el principal objetivo del estudio de estos materiales era analizar en detalle sus propiedades magnéticas en correlación con su estructura cristalográfica y magnética. Para esta finalidad, se realizaron diferentes experimentos. Las mediciones de magnetización en función de T fueron realizadas en un magnetómetro tipo SQUID MPMS-5S, calentando entre 5 K y 400 K con $H = 100$ Oe en modos ZFC y FC, bajo condiciones de corriente continua. Las mediciones de magnetización en función de H a T constante (5 K) se

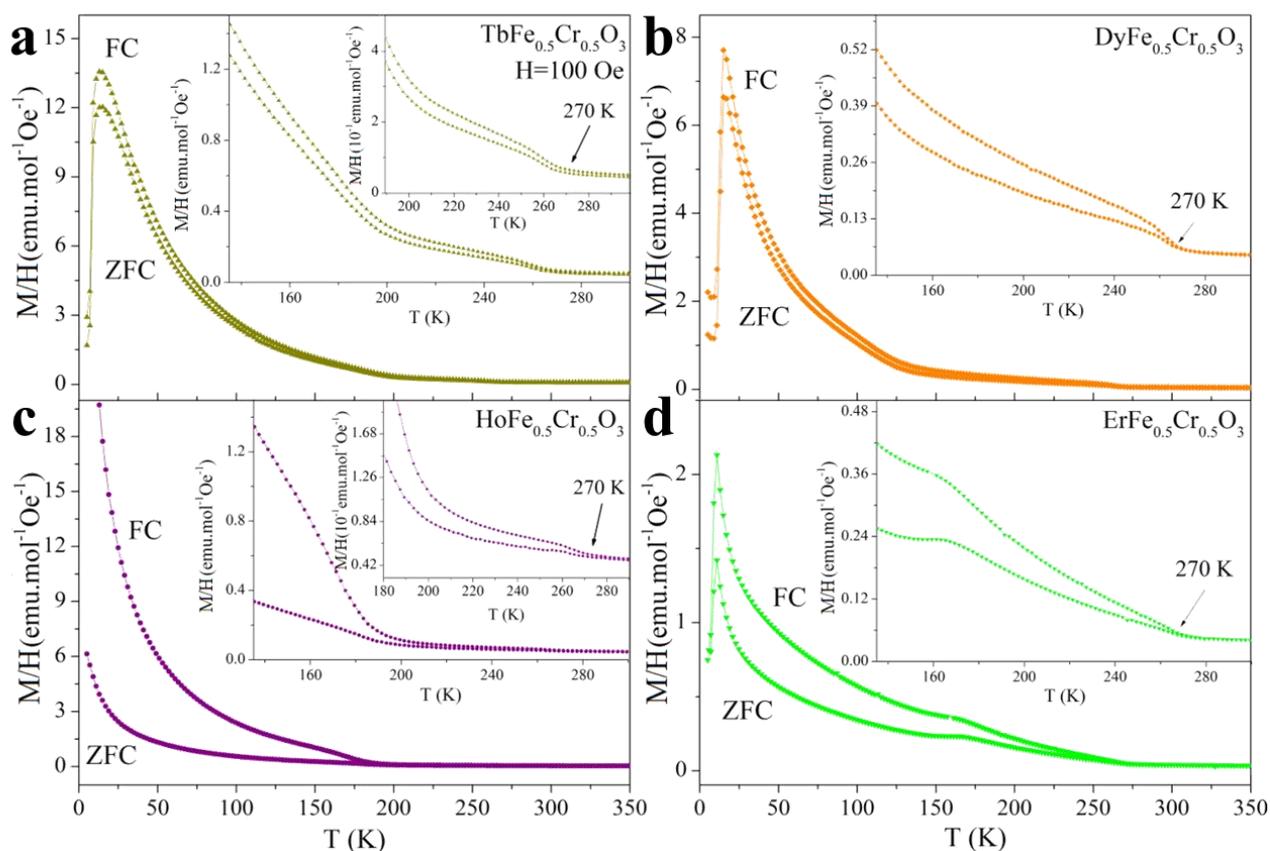


Figura 4.5 – Curvas de M/H en función de T para $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($R = \text{Tb, Dy, Ho}$ y Er). $H = 100$ Oe. Los recuadros internos destacan la transición magnética a 270 K (T_{NI}).

realizaron con H entre -5 T y $+5$ T.

Las curvas de $M/H(T)$ en modos ZFC y FC se muestran en la Figura 4.5. Puede verse que la evolución de la magnetización con la temperatura es muy dependiente de la identidad del lantánido. Sin embargo, las muestras presentan algunas similitudes. La principal semejanza es el comienzo de la división entre las curvas ZFC y FC alrededor de 270 K. Esto está relacionado con el ordenamiento AFM (y WFM) de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, por lo que llamaremos a esta temperatura T_{NI} . Otra similitud entre las muestras es el cambio de pendiente en la curva de magnetización, usualmente entre 120 K y 200 K. Este cambio de pendiente está relacionado con la primera reorientación de spin (RS), como se explicará en la próxima sección. Por debajo de esta temperatura, todas las muestras excepto $\text{HoFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ presentan un aumento en la magnetización, que llega a un máximo para luego presentar una caída abrupta. Estas caídas están relacionadas con otras transiciones magnéticas, como RS y orden de largo alcance en la subred de R^{3+} , como se detallará más adelante. $\text{HoFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ no presenta una caída en la magnetización, lo que la diferencia de las otras muestras.

Las mediciones de magnetización isotérmicas en función de H se muestran en la Figura 4.6.

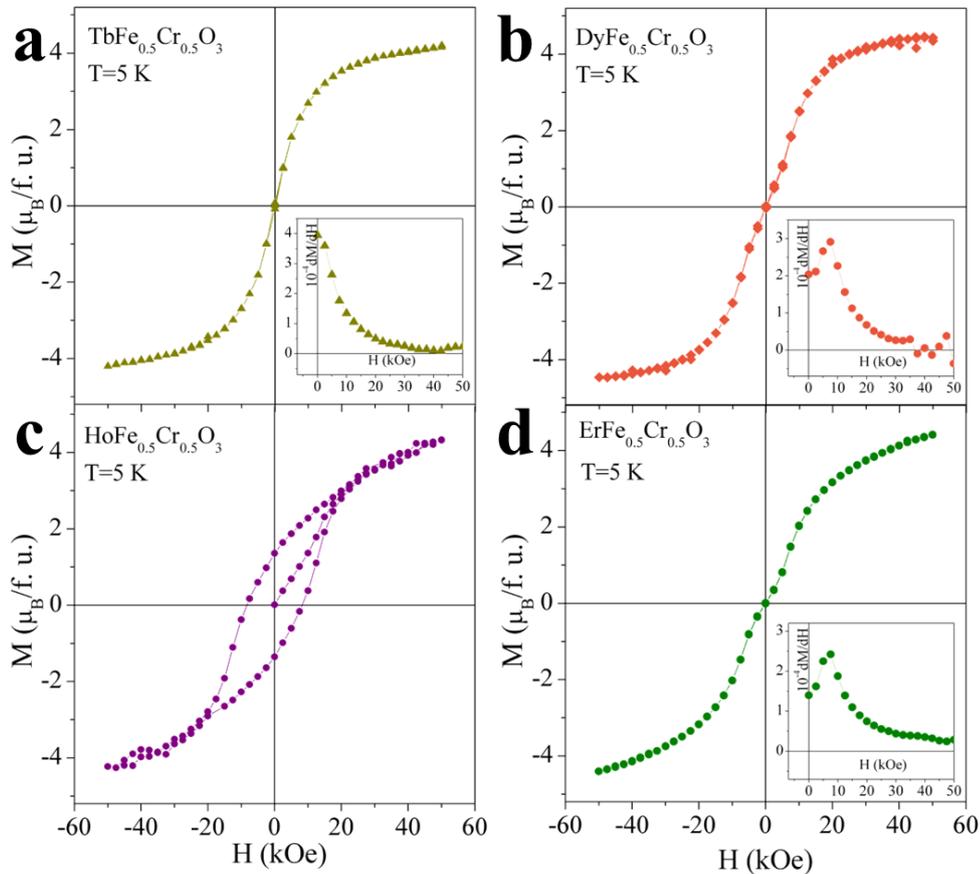


Figura 4.6 – Curvas de M en función de H para $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er). Los recuadros internos muestran dM/dH en función de H .

Las respuestas no lineales que se observan a 5 K se pueden interpretar como una combinación de la contribución WFM del orden AFM con *canting* de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ sumado al comportamiento PM de la subred R^{3+} . A valores de campos muy bajos puede inclusive divisarse una pequeña separación correspondiente al ciclo de histéresis de los momentos WFM. Esto es similar a lo que se ha informado para $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [57]. Nuevamente, $\text{HoFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ se diferencia del resto de los materiales, mostrando un ciclo de histéresis amplio, lo que es consistente con un comportamiento FM. Esta última observación, en combinación con el gran aumento de la magnetización (Figura 4.5.c), sugiere que este material presenta orden FM en la subred de R^{3+} a bajas temperaturas.

Por otro lado, como se puede ver en la Figura 4.6, $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ presentan un quiebre en las curvas de M en función de H . Este tipo de cambio en la magnetización es propio de una transición metamagnética (MM), que implica una transición discontinua entre dos estructuras u órdenes magnéticos diferentes [170]. Con la finalidad de analizar esta transición, se realizaron mediciones adicionales de $M(H)$ para estas dos muestras a varias temperaturas seleccionadas, con H entre 0 T y +5 T. Estas curvas y sus derivadas correspondientes se muestran en la Figura 4.7. La derivada de la M respecto de H en función de H permite señalar el valor de campo para el que ocurre esta transición (Figuras 4.6 y 4.7). El máximo de la derivada indica el punto de inflexión de la curva $M(H)$. En ambos casos, el máximo a 5 K se sitúa alrededor de 7 kOe. Para la muestra de Dy, este máximo parece ir desplazándose a menores campos a medida que se

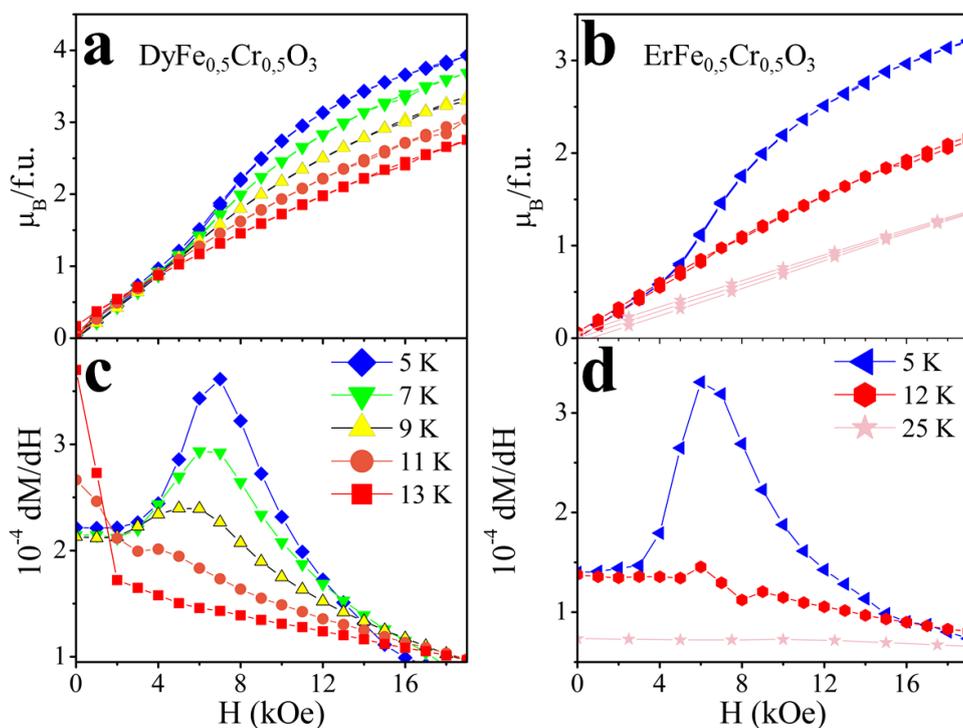


Figura 4.7 – a) y b) Curvas de M en función de H para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. c) y d) dM/dH en función de H a diferentes temperaturas.

aumenta la temperatura. Además, en ambas muestras el máximo disminuye al aumentar la temperatura, lo que indica que la transición metamagnética es cada vez más suave. Para poder enunciar explicaciones sobre los procesos que generan esta transición sería conveniente conocer las estructuras magnéticas involucradas, por lo que se continuará este análisis luego de discutir las observaciones obtenidas mediante DNP.

Caracterización de las estructuras cristalina y magnética mediante DNP

Los comportamientos magnéticos observados, tanto en función de la temperatura como de la composición, son complejos y sugieren que las interacciones en cada uno de los materiales son únicas y merecen ser analizadas en detalle. Para obtener más información sobre los distintos tipos de orden magnético presentes en estos materiales, se acudió al uso de la DNP, que permite observar de forma directa las estructuras magnéticas en cada caso.

Los patrones de DNP fueron obtenidos en el instrumento HRPT del Paul Scherrer Institut (PSI) en Villigen, Suiza. Los patrones se colectaron a diferentes temperaturas para cada muestra, usando como referencia los datos de magnetización ya expuestos en la sección anterior. La longitud de onda elegida fue $\lambda = 1,8857 \text{ \AA}$, y se midió en el intervalo de 2θ entre $3,55^\circ$ a $164,5^\circ$ con un paso de $0,05^\circ$. Los datos obtenidos fueron utilizados para refinar las estructuras cristalinas y magnéticas a cada temperatura, usando el análisis Rietveld [77] con asistencia del software FULLPROF [84, 85]. Se utilizó además el software BasIreps como asistencia en la generación de estructuras magnéticas posibles según análisis de simetría [67]. Patrones de DNP para $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.8 junto a sus respectivos análisis Rietveld. Resultados muy similares se obtuvieron para los otros materiales de este sistema.

A partir del análisis Rietveld de los datos de DNP a temperatura ambiente para cada uno de los materiales sintetizados, se pudieron extraer los parámetros estructurales que caracterizan a estos materiales. Estos parámetros incluyen parámetros de red, las posiciones ajustables de los iones y los factores de ocupación, los cuales se recopilan en la Tabla 4.2. Los parámetros de red obtenidos por este método son prácticamente idénticos a los observados en DRXP, lo que valida los resultados de ambas técnicas.

Como la longitud de dispersión coherente de neutrones (b) no depende del número atómico, la DNP permite diferenciar entre Fe (9,45 fm) y Cr (3,635 fm) [171] en el sitio $4b$, por lo que se puede calcular cuál es la ocupación de cada uno en el material sintetizado, y así obtener una fórmula química refinada que se incluye en la Tabla 4.2. Como se puede observar, la estequiometría es muy cercana a la deseada en todos los casos, lo que valida el método de síntesis. Además, en los patrones de DNP tampoco se detectó la aparición de impurezas, como se había constatado por DRXP.

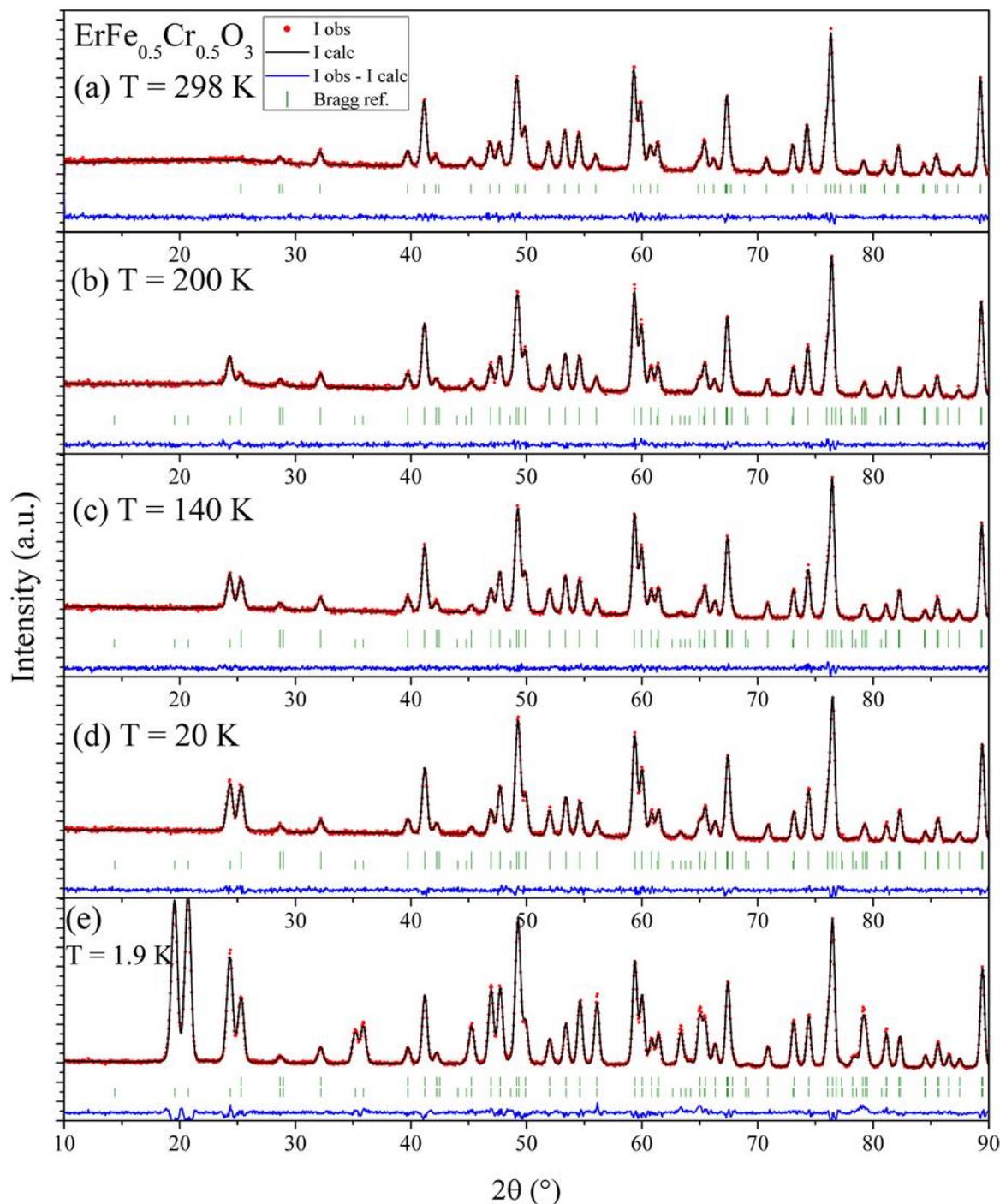


Figura 4.8 – Patrones de DNP para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas, con sus respectivos análisis Rietveld. $\lambda = 1,8857 \text{ \AA}$ **a)** 298 K, **b)** 200 K, **c)** 140 K, **d)** 20 K y **e)** 1,9 K. El primer conjunto de reflexiones de Bragg indica picos correspondientes a la estructura cristalina, mientras que el segundo conjunto corresponde a la estructura magnética.

	TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃	ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃
<i>a</i> (Å)	5,31334(3)	5,28895(5)	5,26562(4)	5,24501(3)
<i>b</i> (Å)	5,56029(4)	5,56140(6)	5,55746(4)	5,55222(3)
<i>c</i> (Å)	7,61125(6)	7,59252(7)	7,57493(5)	7,55682(4)
<i>V</i> (Å³)	224,864(3)	223,326(4)	221,669(3)	220,065(2)
<u>R³⁺ - Sitio 4c</u>				
<i>x</i>	0,9848(2)	0,9831(2)	0,9827(2)	0,9820(2)
<i>y</i>	0,0627(2)	0,0657(2)	0,0670(2)	0,0681(2)
<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>B_{iso}</i>	0,48(2)	-1,509(9)	0,41(2)	0,33(2)
<u>Fe³⁺/Cr³⁺ - Sitio 4b</u>				
<i>B_{iso}</i>	0,47(2)	-1,35(4)	0,61(2)	0,29(2)
Ocupación Fe³⁺ (%)	49,4(1)	50,4(2)	49,6(1)	51,6(1)
Ocupación Cr³⁺ (%)	50,6(1)	49,6(2)	50,4(1)	48,4(1)
<u>O²⁻ - Sitio 4c</u>				
<i>x</i>	0,3979(3)	0,3957(7)	0,3928(3)	0,3892(3)
<i>y</i>	-0,0333(2)	-0,0368(6)	-0,0379(3)	-0,0395(3)
<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>B_{iso}</i>	0,70(2)	-0,97(4)	0,80(2)	0,47(2)
<u>O²⁻ - Sitio 8d</u>				
<i>x</i>	0,6959(2)	0,6938(4)	0,6928(2)	0,6919(2)
<i>y</i>	0,3011(2)	0,3022(4)	0,3033(2)	0,3042(2)
<i>z</i>	0,0523(1)	0,0544(3)	0,0547(2)	0,0561(2)
<i>B_{iso}</i>	0,67(1)	-1,22(3)	0,82(2)	0,54(2)
<u>Ángulos y distancias</u>				
M³⁺-O²⁻-M³⁺ plano <i>ab</i> (°)	147,1(3)	146,0(6)	145,6(3)	145,0(3)
M³⁺-O²⁻-M³⁺ <i>c</i> (°)	146,5(3)	145,6(6)	144,6(3)	143,6(3)
Distancia promedio M³⁺-O²⁻ (Å)	1,999(4)	2,000(8)	1,998(4)	1,998(4)
Distancia promedio R³⁺-O²⁻ (Å)	2,760(4)	2,759(8)	2,754(4)	2,751(4)
<u>Figuras de mérito</u>				
<i>R_p</i>	2,78	3,09	2,77	3,22
<i>R_{wp}</i>	3,60	3,92	3,52	4,11
<i>R_{exp}</i>	3,34	3,71	3,34	3,93
χ^2	1,16	1,12	1,11	1,09
Fórmula refinada	TbFe _{0,49} Cr _{0,51} O ₃	DyFe _{0,50} Cr _{0,50} O ₃	HoFe _{0,50} Cr _{0,50} O ₃	ErFe _{0,52} Cr _{0,48} O ₃

Tabla 4.2 – Resumen de parámetros obtenidos por análisis Rietveld de datos de DNP para RFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃ a temperatura ambiente. Los datos incluyen parámetros de red (*a*, *b*, *c*, *V*), posiciones atómicas (*x*, *y*, *z*), factores de temperatura isotrópicos (*B_{iso}*) y ocupación para el sitio 4b, que determina la fórmula refinada. Además, se incluyen ángulos y distancias relevantes, y las correspondientes figuras de mérito. El número entre paréntesis indica el error en la última cifra significativa.

A partir de los cambios observados en los parámetros de red y en las posiciones del catión R^{3+} y los aniones O^{2-} , se pueden realizar algunos cálculos geométricos de ángulos y distancias, también incluidos en la Tabla 4.2. La conclusión más destacable de estos cálculos es que el ángulo $M^{3+}-O^{2-}-M^{3+}$ se aleja más de 180° a medida que disminuyen el radio de R^{3+} y la distancia promedio $R^{3+}-O^{2-}$. Un catión R^{3+} más chico tendrá más cerca a los aniones O^{2-} y, por lo tanto, los octaedros deberán girar para compensar esta disminución en la distancia. Otra forma de visualizar esto es pensar en los octaedros rodeando al catión R^{3+} rotando de forma que el sitio intersticial que forman cambia de volumen en función del catión que contiene. Por otro lado, la distancia promedio $M^{3+}-O^{2-}$ permanece prácticamente constante a lo largo de la serie, sin observarse cambios significativos en la geometría de los octaedros.

Estructuras magnéticas para $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$

Como puede observarse en la Figura 4.8, el patrón de DNP de $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ presenta cambios cuando baja la temperatura, principalmente en la región de bajo ángulo. En el patrón a 200 K se puede observar la aparición de dos picos que no estaban en el patrón de temperatura ambiente, a $2\theta \approx 25^\circ$. En el patrón a 140 K estos picos han aumentado de intensidad, y la relación de intensidades entre ellos también se ha modificado. Esta tendencia se acentúa cuando se pasa al patrón de 20 K. Finalmente, en el patrón a 1,9 K se observan dos nuevos picos, mucho más intensos que todos los anteriores, que aparecen alrededor de 20° , además de otros dos picos solapados a 35° . Además, los dos picos de 25° cambiaron nuevamente su relación de intensidades. Estos no son los únicos cambios en los patrones de difracción, pero sí los más notorios. Todos estos cambios están asociados a la estructura magnética del material y su variación con la temperatura. Tomando patrones de DNP a temperaturas acordes a lo observado en las transiciones magnéticas, se puede establecer el paralelismo entre las propiedades magnéticas y la estructura del material. Mediante el cuidadoso uso del método de análisis Rietveld, en conjunción con algunos formalismos adicionales, se puede extraer información sobre estas estructuras magnéticas del mismo modo que se hizo previamente con las estructuras cristalinas. Esta información consiste en las componentes de los momentos magnéticos individuales de cada catión y el ordenamiento relativo entre ellos. Los resultados son variados y complejos, por lo que se analizarán en etapas en las siguientes secciones.

Análisis basado en simetría para interpretación de estructuras magnéticas

Con la finalidad de facilitar el análisis y discusión de las estructuras magnéticas observadas por DNP, se utilizó un formalismo originalmente explicitado por Bertaut [172]. Este método consiste en una aplicación de la teoría de representación, y está basado en el uso de las representaciones irreducibles de los grupos espaciales cristalográficas para investigar las propiedades de transformación de simetría de las estructuras magnéticas.

En primer lugar, los cationes de los sitios $4b$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$) y $4c$ (R^{3+}) se enumeran de la siguiente manera:

- Sitio $4b$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$):
 $n = 1 (1/2, 0, 0); 2 (1/2, 0, 1/2); 3 (0, 1/2, 1/2); 4 (0, 1/2, 0).$
- Sitio $4c$ (R^{3+}):
 $n = 1 (x, y, 1/4); 2 (-x, -y, -1/4); 3 (x+1/2, -y+1/2, -1/4); 4 (-x+1/2, y+1/2, 1/4).$

Ahora, se llamará S_{nt} a la componente de momento magnético del catión n a lo largo de la dirección t . Se proponen cuatro vectores base para descomponer una estructura magnética tridimensional. Por ejemplo, para la dirección x :

$$\mathbf{F}_x = S_{1x} + S_{2x} + S_{3x} + S_{4x},$$

$$\mathbf{A}_x = S_{1x} - S_{2x} - S_{3x} + S_{4x},$$

$$\mathbf{G}_x = S_{1x} - S_{2x} + S_{3x} - S_{4x},$$

$$\mathbf{C}_x = S_{1x} + S_{2x} - S_{3x} - S_{4x}.$$

El vector base \mathbf{F} corresponde a un orden FM en esa dirección, mientras que los otros vectores representan tres tipos de orden AFM diferentes. En la Figura 4.9 se pueden observar estos vectores base expresados de manera gráfica, para facilitar su visualización en el caso unidimensional. A los fines de simplificar la notación, de ahora en adelante se utilizará “estructura \mathbf{F}_x ” para referirse a “una estructura descrita por el vector base \mathbf{F}_x ”. Con este formalismo se puede describir una estructura magnética con mayor facilidad. A partir del vector base que describe el ordenamiento en la dirección x y la componente en la dirección x del momento magnético del catión con $n = 1$, se

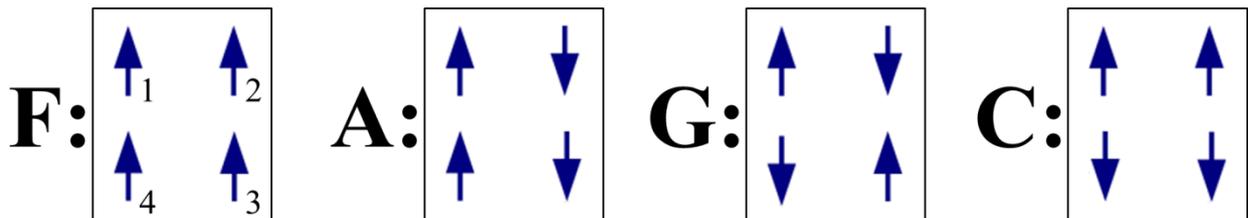


Figura 4.9 – Expresión gráfica de los vectores base para descomponer las representaciones irreducibles del grupo espacial $Pbnm$. Los números corresponden al subíndice de la componente S_n .

pueden inferir las componentes del momento magnético de los cationes con $n = 2, 3$ y 4 . Al aplicar la misma lógica para las direcciones y y z , se puede reconstruir toda la estructura magnética del material. En esta tesis doctoral se utilizará este método simplificado para la descripción de las diferentes estructuras magnéticas estudiadas.

Las ocho representaciones irreducibles del grupo espacial $Pbnm$ para los casos en los que la celda unidad magnética coincide con la celda cristalográfica* ahora pueden expresarse en función de un vector base para cada dirección. Estas expresiones se resumen en la Tabla 4.3. Cada representación irreducible produce una estructura magnética que puede ser definida dentro de uno de los grupos espaciales magnéticos de Shubnikov, que también se incluyen en la Tabla 4.3 [172, 173]. Una estructura magnética que tenga que ser expresada mediante combinaciones de representaciones irreducibles producirá un grupo espacial de menor simetría, que será el grupo espacial magnético resultante de la intersección de los grupos espaciales magnéticos relacionados con cada representación irreducible. Este “grupo general” puede ser ortorrómbico, monoclinico o incluso triclinico. Esta reducción efectiva de la simetría del material resulta de especial interés cuando se consideran acoplos magnetoeléctricos, estructuras polares no centrosimétricas y en general, para cualquier propiedad física basada en simetría.

	Sitio 4b (Fe^{3+}/Cr^{3+})	Sitio 4c (R^{3+})	Grupo espacial magnético
Γ_1	$A_x G_y C_z$	$\cdot \cdot C_z$	$Pbnm$
Γ_2	$F_x C_y G_z$	$F_x C_y \cdot$	$Pbn'm'$
Γ_3	$C_x F_y A_z$	$C_x F_y \cdot$	$Pb'nm'$
Γ_4	$G_x A_y F_z$	$\cdot \cdot F_z$	$Pb'n'm$
Γ_5	$\cdot \cdot \cdot$	$G_x A_y \cdot$	$Pb'n'm'$
Γ_6	$\cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot A_z$	$Pb'nm$
Γ_7	$\cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot G_z$	$Pbn'm$
Γ_8	$\cdot \cdot \cdot$	$A_x G_y \cdot$	$Pbnm'$

Tabla 4.3 – Representaciones irreducibles para el grupo espacial $Pbnm$ en términos de vectores base F , A , G y C , y sus respectivos grupos espaciales magnéticos [172].

* Esto significa que el vector de propagación es $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. La estructura magnética y la cristalográfica tienen igual periodicidad y comparten las operaciones de traslación, por lo que se dice que el grupo espacial magnético es un grupo *translationgleiche* del grupo espacial cristalográfico.

La transición de reorientación de spin G_x - G_z

En la Figura 4.5 se podían observar similitudes en las magnetizaciones de las diferentes muestras al bajar la temperatura por debajo de T_{NI} . Esto se corresponde con lo observado mediante DNP, ya que las perovskitas $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ sintetizadas comparten similitudes en su estructura magnética entre T_{NI} y la región de bajas temperaturas (< 50 K).

Por debajo de esta primera temperatura de ordenamiento, cercana a temperatura ambiente, los materiales adoptan una estructura G_x perteneciente a la representación Γ_4 (Figura 4.10.b). Esta estructura se ha observado en todas las ortoferritas de lantánidos inmediatamente por debajo de sus T_{NI} [148]. Por otro lado, algunas ortocromitas como $TbCrO_3$, $DyCrO_3$ y $HoCrO_3$ muestran una estructura magnética diferente debajo de T_{NI} , de tipo G_z , perteneciente a la representación Γ_2 (Figura 4.10.d) [149]. Esto sugiere que el orden de tipo G_x se debe al intercambio $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. La estructura magnética G_x aparece a temperaturas más bajas que en $RFeO_3$ debido a un efecto de dilución por la adición de cationes Cr^{3+} . Es importante notar que una componente FM F en la dirección del eje c y una componente AFM A en la dirección del eje b son admitidas por esta representación irreducible, pero las componentes M_y y M_z del momento magnético del catión metálico son cercanas a cero o por debajo del límite de detección de DNP durante los primeros refinamientos, y por lo tanto se fijaron en cero para los refinamientos siguientes.

A menores temperaturas, las perovskitas sufren una transición RS a un ordenamiento G_z (Γ_2) en todos los casos. Esto ocurre a diferentes temperaturas para cada muestra. La transición no es abrupta, sino que ocurre continuamente en un intervalo de temperatura, en el cual la estructura

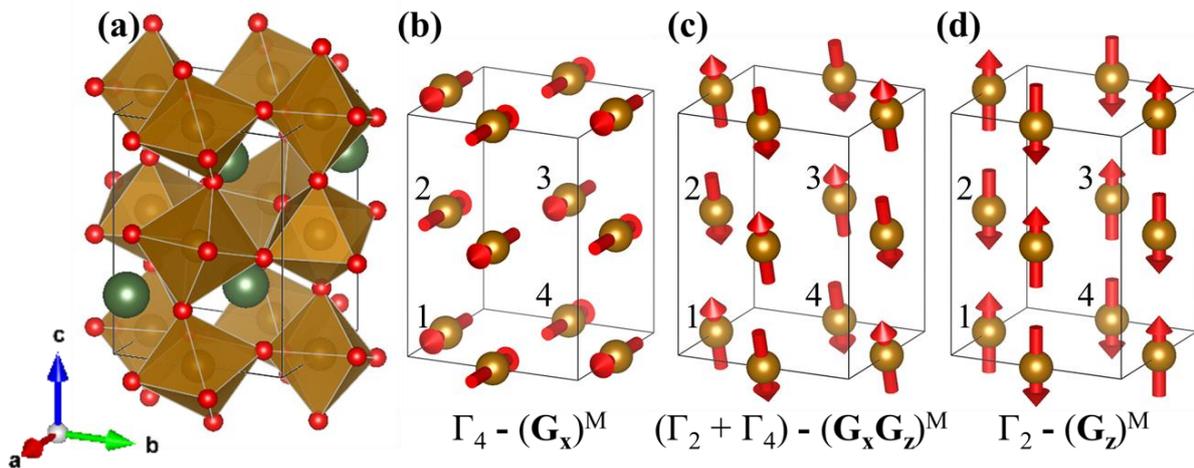


Figura 4.10 – a) Dibujo de una perovskita ortorrómbica RMO_3 . b) a d) Estructura magnética en la reorientación de spin de G_x a G_z . Solo se muestran los cationes de la subred Fe^{3+}/Cr^{3+} y sus respectivos momentos magnéticos. Los números indican el n de cada catión siguiendo la nomenclatura adoptada en la sección anterior.

magnética tiene dos componentes \mathbf{G} diferentes [148, 174]. Las estructuras \mathbf{G}_x , $\mathbf{G}_x\mathbf{G}_z$ y \mathbf{G}_z se muestran en la Figura 4.10.b, c y d respectivamente. Este tipo de transición de RS rotacional continua es causada por un aumento en la polarización de los cationes lantánidos, que incrementa su anisotropía efectiva sobre los cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Las interacciones de intercambio antisimétrico de Dzyaloshinskii-Moriya y anisotrópicas-simétricas producen un campo efectivo sobre los iones $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. A menores temperaturas, este campo efectivo aumenta debido a la polarización magnética de R^{3+} . La RS ocurre cuando el valor absoluto de la energía de interacción de M^{3+} con el campo efectivo excede la energía de anisotropía del ion M^{3+} [152]. La presencia de cationes Cr^{3+} en los compuestos añade una complejidad adicional, ya que la fuerza del acoplamiento entre R^{3+} y Cr^{3+} es más alta que entre R^{3+} y Fe^{3+} [149]. Esto se ve reflejado en las temperaturas de RS. Estos efectos y las estructuras magnéticas de baja temperatura se discutirán por separado para cada material.

TbFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃

Las curvas de magnetización (M/H), las componentes refinadas del momento magnético para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con $n = 1$ y las configuraciones magnéticas propuestas para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ se muestran en la Figura 4.11. Se muestran únicamente las componentes de momento magnético del

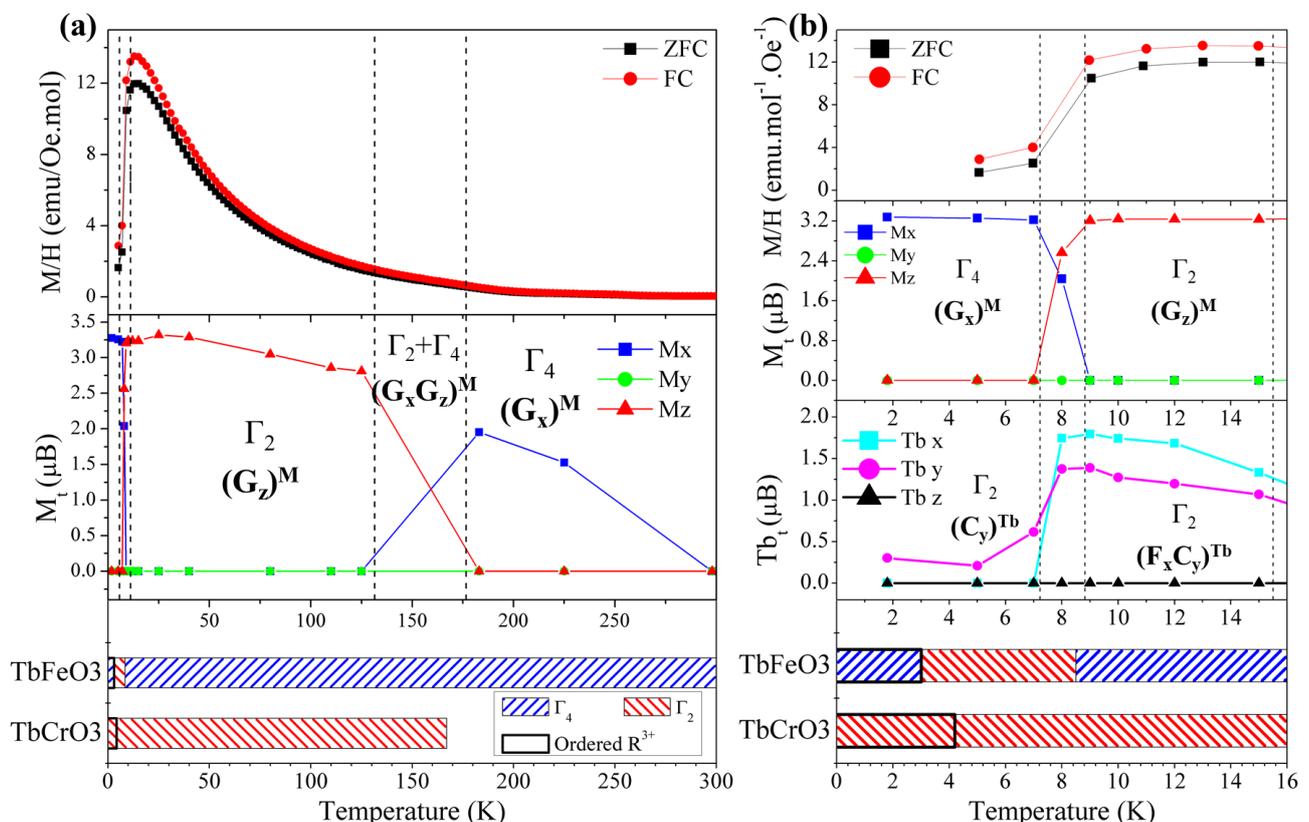


Figura 4.11 – a) Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. b) Ampliación de la región de baja temperatura. El panel inferior corresponde a las estructuras magnéticas en función de la temperatura para TbFeO_3 y TbCrO_3 [147-149, 175].

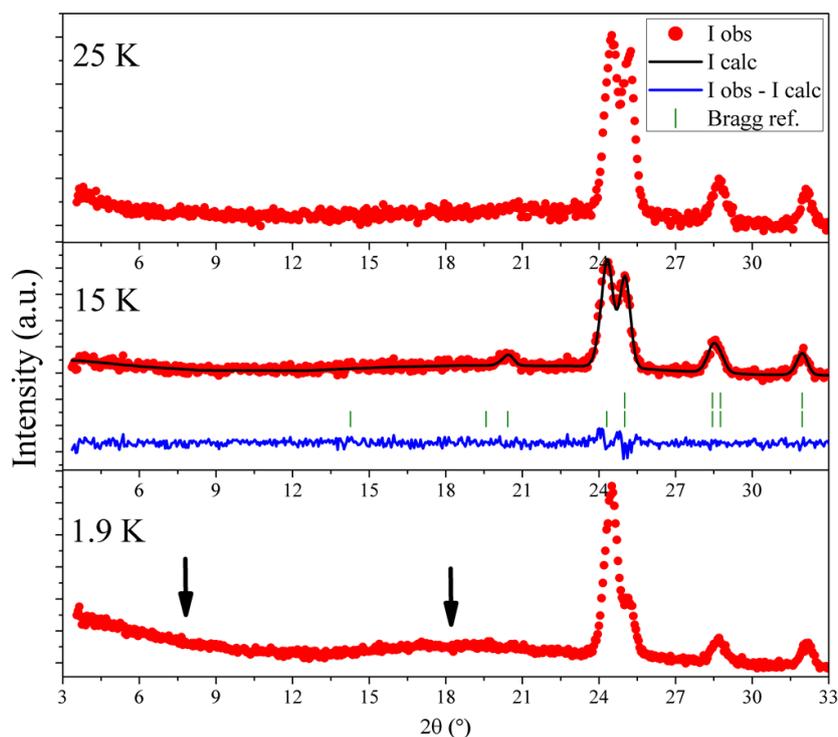


Figura 4.12 – Patrones de DNP para $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a 25 K, 15 K y 1,9 K. Se incluye patrón calculado mediante análisis Rietveld para $T = 15$ K. El primer conjunto de reflexiones de Bragg indica picos correspondientes a la estructura cristalina, mientras que el segundo conjunto corresponde a la estructura magnética.

cación numerado $n = 1$ ya que las componentes del resto de los momentos magnéticos de la celda unidad magnética pueden inferirse mediante los vectores base en los que se descompuso la estructura magnética, como se ha indicado previamente. En esta figura se ha incluido además una esquematización de las estructuras magnéticas en función de la temperatura para los compuestos extremos de la solución sólida (TbFeO_3 y TbCrO_3) [147-149, 175].

La primera transición de RS, de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z , para esta muestra ocurre entre 180 K y 125 K. Es interesante destacar que la T_{NI} para TbCrO_3 , que adopta el mismo ordenamiento \mathbf{G}_z [176], es más alta (167 K) que el comienzo de la RS en $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. TbFeO_3 también adopta esta configuración eventualmente, pero a temperaturas mucho más bajas (≈ 8 K) [175, 177]. Queda claro que la interacción $\text{Cr}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ es más fuerte que la interacción $\text{Fe}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, lo que tiene un profundo efecto en la temperatura de RS.

La estructura magnética permanece invariante en una configuración \mathbf{G}_z hasta 15 K, donde el ordenamiento de la subred de Tb^{3+} se hace evidente a través de la aparición de un pico a $\approx 20,5^\circ$, como se puede observar en la Figura 4.12. En la Figura 4.11.b se incluyen también las componentes refinadas del momento magnético del catión Tb^{3+} numerado $n = 1$. La estructura magnética permanece definida dentro de la representación Γ_2 , mostrando un ordenamiento $\mathbf{F}_x\mathbf{C}_y$ para los iones Tb^{3+} (Figura 4.13). La magnetización alcanza un máximo en esta zona de temperaturas, causada por

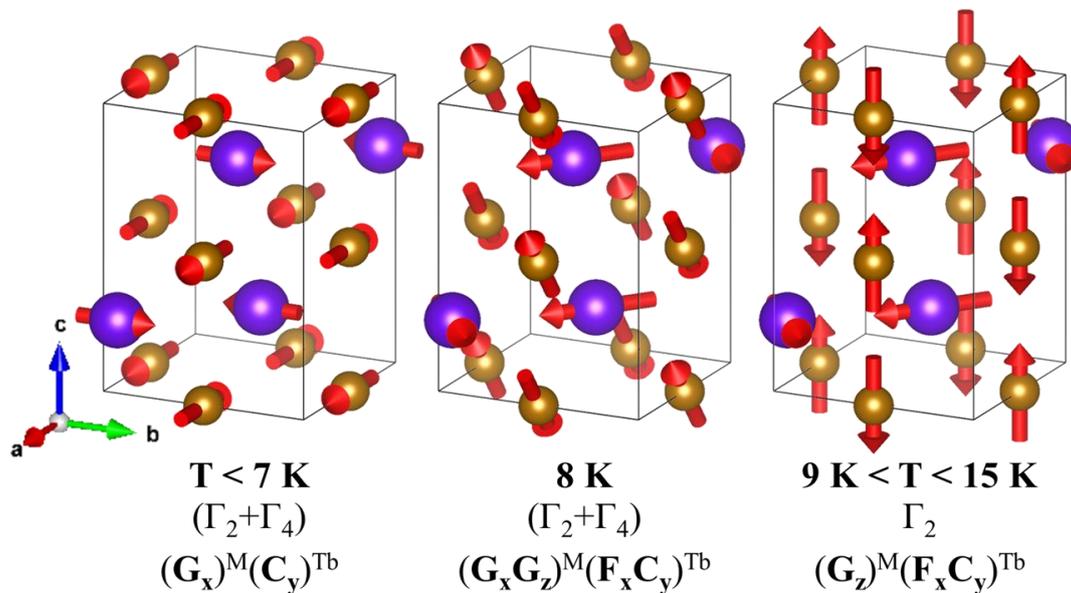


Figura 4.13 – Diferentes estructuras magnéticas a bajas temperaturas para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Esferas azules: cationes Tb^{3+} con sus respectivos momentos magnéticos. La escala de los momentos magnéticos no se conserva con la temperatura y es solo demostrativa.

el ordenamiento FM de los momentos del Tb^{3+} . Este tipo de orden también es adoptado por TbCrO_3 a aproximadamente 4 K [178] y por TbFeO_3 entre 8,5 K y 3 K [175]. En $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ esta estructura magnética se conserva hasta 8 K, donde una nueva RS ocurre en un estrecho intervalo de temperatura. La estructura intermedia durante esta RS fue resuelta por análisis Rietveld de los datos de DNP (Figura 4.13). Por debajo de 8 K, los momentos magnéticos de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ vuelven a la configuración \mathbf{G}_x (Γ_4), idéntica a la que presenta a $T > 180 \text{ K}$. La estructura magnética refinada a baja temperatura para $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ se muestra en la Figura 4.13. Cuando ambas subredes están ordenadas en una estructura compatible con la representación Γ_2 ($8 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$), es probable que existe algún grado de acoplamiento entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ y Tb^{3+} . Por debajo de cierta temperatura, estas subredes se desacoplan, lo que provoca un retorno a la configuración \mathbf{G}_x (Γ_4). Este tipo de RS se denomina reentrante, ya que la estructura magnética vuelve a un ordenamiento que presentaba a temperaturas más altas, y también se ha observado para TbFeO_3 , donde se ha sugerido que este desacoplamiento se debe a un aumento en la interacción dipolar magnética entre cationes Tb^{3+} [177].

En la región de baja temperatura ($T < 7 \text{ K}$) se observa una marcada disminución de las componentes del momento magnético de Tb^{3+} , coincidiendo con la RS que ocurre a 8 K. Tras esta disminución, la componente FM (\mathbf{F}_x) de los cationes Tb^{3+} desaparece. Al perderse el ordenamiento FM, también disminuye abruptamente la magnetización medida (M/H). A 1,9 K solo queda una pequeña componente \mathbf{C}_y , que es acompañada por la aparición de dispersión difusa en la región de bajo ángulo en el patrón de DNP, indicada con flechas en la Figura 4.12. Este tipo de oscilaciones o

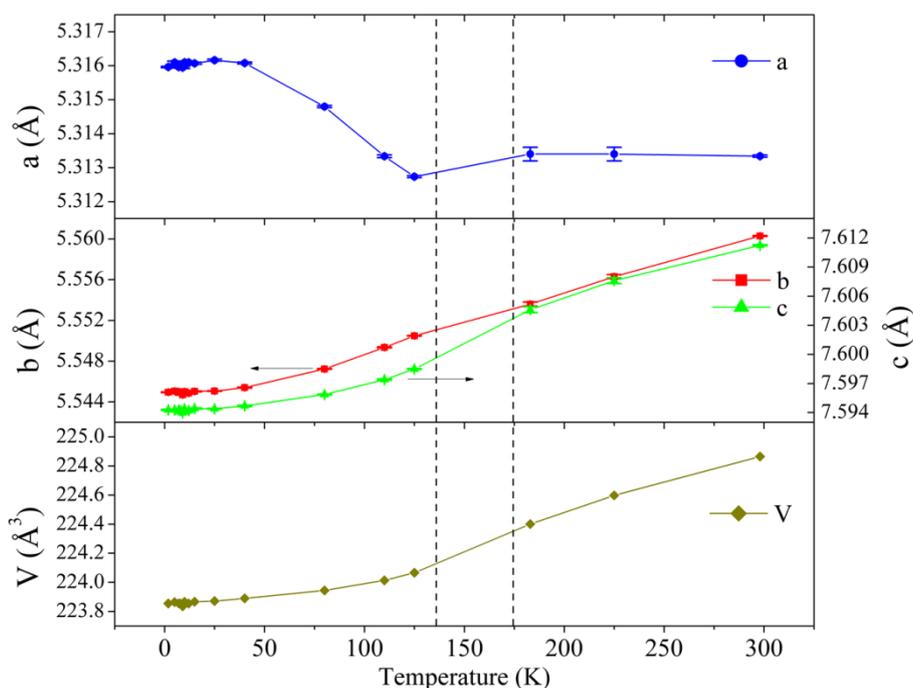


Figura 4.14 – Variación de parámetros de red y volumen de celda unidad de $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ en función de T .

modulaciones en el *background* de los patrones de DNP suelen asociarse con órdenes de corto alcance, que no llegan a tener periodicidad suficiente para cumplir las condiciones de difracción. Un comportamiento similar se ha observado en TbCrO_3 , donde se postula que esta dispersión es provocada por interacciones magnéticas de corto alcance durante un estado de transición hacia una superestructura magnética con una celda unidad magnética más grande que la celda unidad cristalográfica. La componente C_y remanente en TbCrO_3 se asigna a un acoplamiento débil entre Tb^{3+} y Cr^{3+} [178], lo que se podría aplicar también a $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Oscilaciones similares en el patrón de DNP se han observado para la perovskita ortorrómbica $\text{TbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ a bajas temperaturas. En ese caso, los autores también postulan que ese tipo de señal está relacionada con la interrupción del orden de largo alcance de los momentos magnéticos de Tb^{3+} . Este compuesto también manifiesta una RS reentrante [179]. Estas interacciones de corto alcance entre cationes Tb^{3+} son, probablemente, AFM, lo que explicaría la brusca caída en la magnetización al abandonar el ordenamiento $F_x C_y$ que permitía una componente FM. Esto se ve reflejado también en que el orden remanente tiene una configuración C_y , de tipo AFM. Este orden de corto alcance también es causa probable para la desaparición de casi todo el acoplamiento $\text{Tb}^{3+}\text{-Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ [180].

Esta perovskita manifiesta otra propiedad interesante. Usualmente, al disminuir la temperatura, los parámetros de red de la celda unidad de un material decrecen. En el caso de $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ esto no se aplica completamente (Figura 4.14). El parámetro a aumenta por debajo de 125 K en vez de disminuir. Este aumento es del 0,065%. Esto ocurre simultáneamente con el ordenamiento de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ en la estructura G_z . La conexión entre la expansión y la RS

apunta a un origen magnético de este cambio de tamaño. Se ha sugerido que este es un efecto magnetoelástico producido por la repulsión entre momentos magnéticos vecinos de metales de transición. Comportamientos similares se han detectado en $\text{YbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (0,06% en volumen) y $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (0,04% en el parámetro a) [57]. Este efecto no se ha observado en ninguna de las otras perovskitas estudiadas en este capítulo, y todos los parámetros de red siguen tendencias muy similares a la que se muestra para el parámetro de red c de $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ en la Figura 4.14.

$\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

Un análisis similar se puede realizar sobre la muestra de $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Las curvas de magnetización (M/H), las componentes refinadas del momento magnético para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con $n = 1$ y las configuraciones magnéticas propuestas se muestran en la Figura 4.15, junto a una esquematización de las estructuras magnéticas observadas en DyFeO_3 y DyCrO_3 [147-149, 157, 181, 182]. El orden magnético que aparece inmediatamente por debajo de T_{NI} corresponde a la configuración \mathbf{G}_x (Γ_4), hasta que ocurre una RS a \mathbf{G}_z (Γ_2) entre 125 K y 65 K. En este intervalo, el

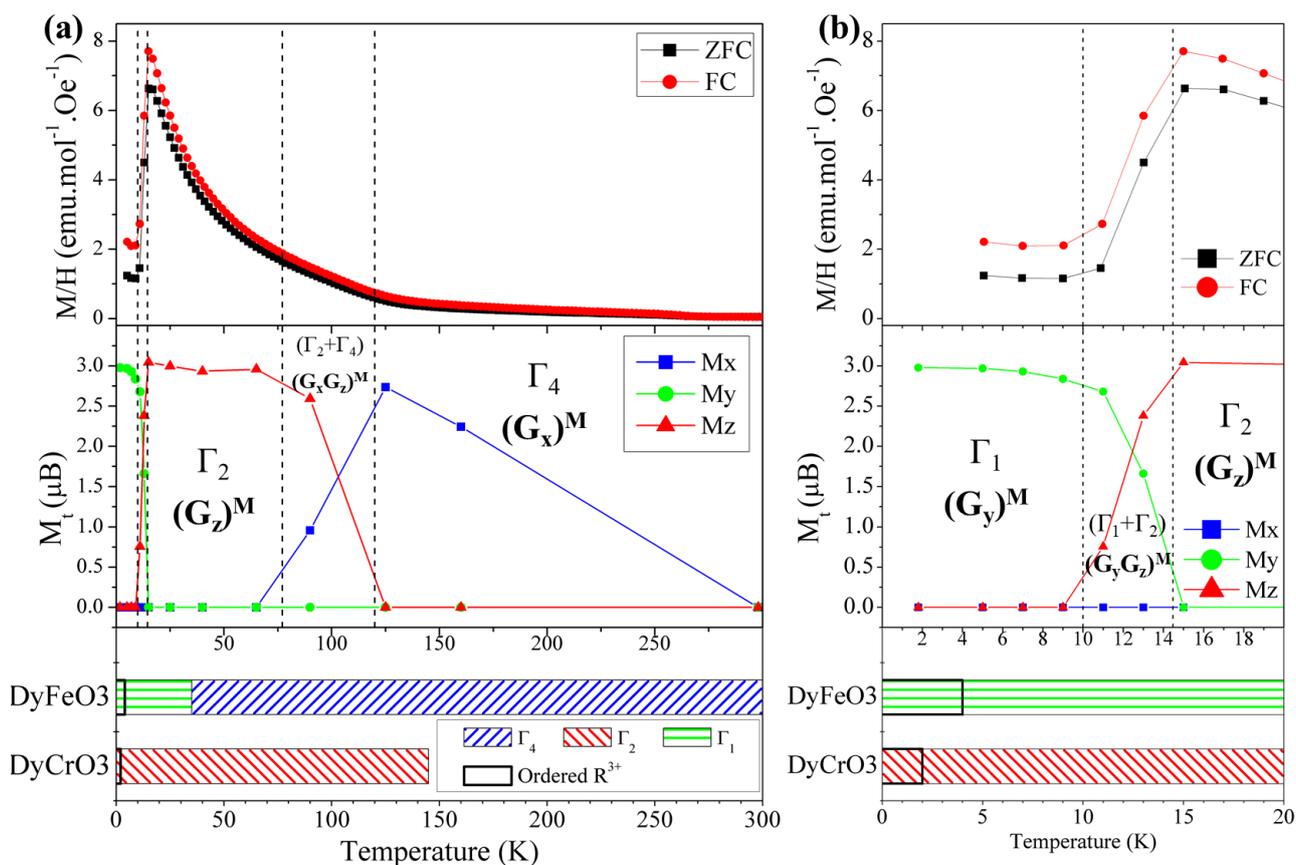


Figura 4.15 – a) Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. b) Ampliación de la región de baja temperatura. El panel inferior corresponde a las estructuras magnéticas en función de la temperatura para DyFeO_3 y DyCrO_3 [147-149, 157, 181, 182].

sistema muestra una configuración mixta $\mathbf{G}_x\mathbf{G}_z$, al igual que en $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Por debajo de 65 K, la configuración es \mathbf{G}_z , hasta que ocurre una segunda RS entre 15 K y 8 K, pasando a una configuración \mathbf{G}_y , perteneciente a la representación Γ_1 . Entre estas temperaturas aparece un ordenamiento magnético mixto $\mathbf{G}_y\mathbf{G}_z$. No se observó ninguna evidencia de un orden de largo alcance en la subred de Dy^{3+} en las temperaturas medidas.

Estas transiciones pueden ser entendidas en términos de las propiedades de DyFeO_3 y DyCrO_3 . DyFeO_3 se ordena AFM en una configuración \mathbf{G}_x (Γ_4) por debajo de 650 K, y no presenta una transición RS a \mathbf{G}_z , pero sí hacia una configuración \mathbf{G}_y (Γ_1) a aproximadamente 36 K [182]. En este material, la subred de Dy^{3+} muestra orden de largo alcance por debajo de 3,7 K [181]. Mientras tanto, DyCrO_3 se ordena en una configuración \mathbf{G}_z (Γ_2) por debajo de 147 K y no presenta ninguna RS. En este caso, la subred de Dy^{3+} se ordena a 2,1 K [147]. Se puede inferir entonces que la primera RS de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z en $\text{DyFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ es provocada por la presencia de los iones Cr^{3+} , ya que DyFeO_3 no muestra esa transición. La temperatura de esta primera RS_1 es menor a la temperatura de orden de DyCrO_3 debido a un efecto de dilución en las interacciones $\text{Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ causantes de la reorientación. Puede interpretarse al orden \mathbf{G}_x como un orden impuesto por las interacciones $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, donde los cationes Cr^{3+} adoptan la misma configuración por la interacción de intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. La interacción $\text{Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ se hace más importante al bajar la temperatura, favoreciendo la reorientación de Cr^{3+} de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z , mientras que los cationes Fe^{3+} ahora acompañan la transición para mantener el orden relativo a Cr^{3+} que marca el intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. Con una lógica similar, la segunda RS de \mathbf{G}_z a \mathbf{G}_y puede ser relacionada con las interacciones $\text{Dy}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. Luego, del mismo modo que para RS_1 , RS_2 ocurre a menor que la temperatura de RS de DyFeO_3 , y los cationes Cr^{3+} se reorientan para mantener su orden respecto a Fe^{3+} .

De este modo, podemos decir que existe una fuerte correlación entre las propiedades magnéticas de $\text{DyFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y las de las correspondientes ortoferrita y ortocromita. Las estructuras magnéticas en este material son resultado de múltiples interacciones de intercambio entre los diferentes iones presentes, y este estudio en función de la temperatura permite seguir y caracterizar la competencia entre estas interacciones.

HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O₃

Las curvas de magnetización (M/H), las componentes refinadas del momento magnético para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con $n = 1$ y las configuraciones magnéticas propuestas para este material se resumen en la Figura 4.16, junto a una esquematización de las estructuras magnéticas observadas en HoFeO_3 y HoCrO_3 [147-149]. La primera RS para este compuesto comienza entre 200 K y 180 K, y

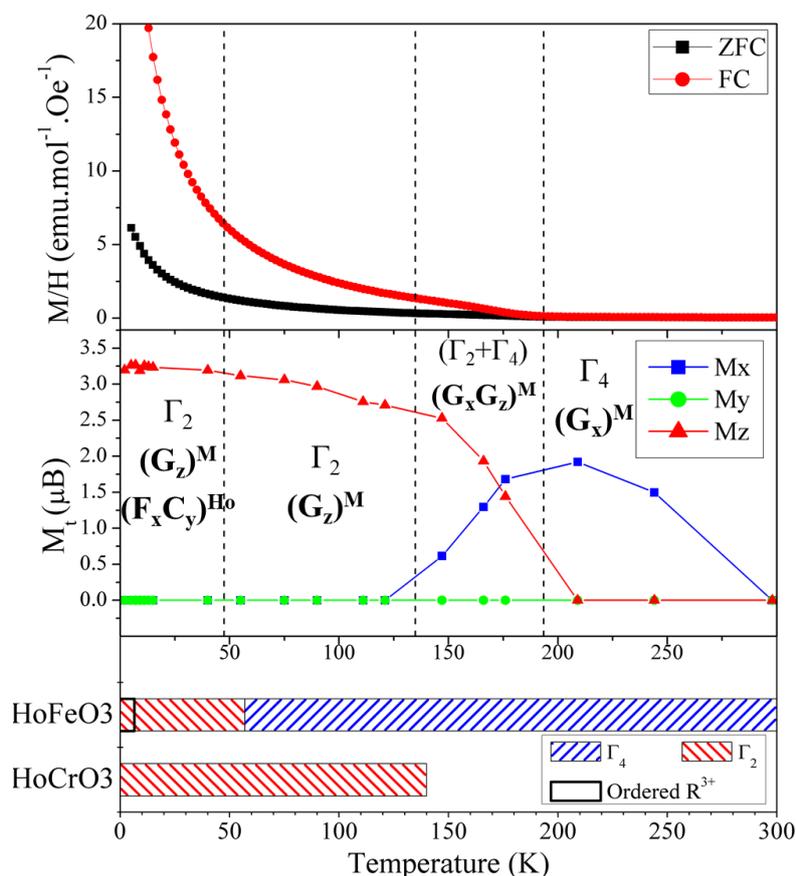


Figura 4.16 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{HoFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. El panel inferior corresponde a las estructuras magnéticas en función de la temperatura para HoFeO_3 y HoCrO_3 [147-149].

finaliza alrededor de 130 K. Como en el caso de $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, este intervalo de temperaturas de transición coincide con la temperatura de orden AFM de HoCrO_3 , que también se ordena en una estructura de tipo \mathbf{G}_z (Γ_2) [149]. La temperatura de transición también coincide con la observada en compuestos similares $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, siendo más alta que en $\text{HoFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$ pero más baja que en $\text{HoFe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_3$ [169]. Esta tendencia confirma que las interacciones $\text{Ho}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ son más importantes que las de tipo $\text{Ho}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, ya que el aumento en el contenido de Cr^{3+} también conduce a un aumento de la temperatura de RS.

Por debajo de 45 K se hace evidente un orden de largo alcance en la subred de cationes Ho^{3+} , con una estructura definida como $\mathbf{F}_x\mathbf{C}_y$, que también pertenece a la representación Γ_2 . La configuración es equivalente a la que se observa para $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ entre 9 K y 15 K, idéntica a la que se grafica en la Figura 4.13. Este ordenamiento de los momentos magnéticos de los cationes Ho^{3+} se ha observado también a 35 K para $\text{HoFe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_3$ [169]. Al bajar la temperatura hasta 1,9 K no se observaron cambios adicionales en la estructura magnética, excepto por el continuo incremento de la magnitud del momento magnético de Ho^{3+} .

Las curvas de magnetización (M/H), las componentes refinadas del momento magnético para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con $n = 1$ y las configuraciones magnéticas propuestas para este material se muestran en la Figura 4.17. Se incluye además una esquematización de las estructuras magnéticas observadas en ErFeO_3 y ErCrO_3 [147-149, 183, 184].

En las medidas de magnetización de $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (Figuras 4.5 y 4.17) hay un visible cambio en la pendiente en la magnetización a aproximadamente 160 K. Esta temperatura es muy cercana a la temperatura en la que comienza la RS de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z . La misma transición también se observa en ErFeO_3 cerca de 100 K [184]. El aumento en la temperatura de RS de $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ respecto a ErFeO_3 sugiere que las interacciones $\text{Er}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ son más prominentes que las interacciones $\text{Er}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$. Sin embargo, la configuración adoptada por la subred de Cr^{3+} en ErCrO_3 a su T_N de 133 K es \mathbf{G}_x , por lo que los mecanismos por los cuales la adición de Cr^{3+} parece favorecer la transición a \mathbf{G}_z no están enteramente claros.

La configuración \mathbf{G}_z para la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ permanece inalterada hasta 9 K, donde una componente \mathbf{C}_z (perteneciente a la representación Γ_1) aparece en la subred de Er^{3+} . Muy cerca de

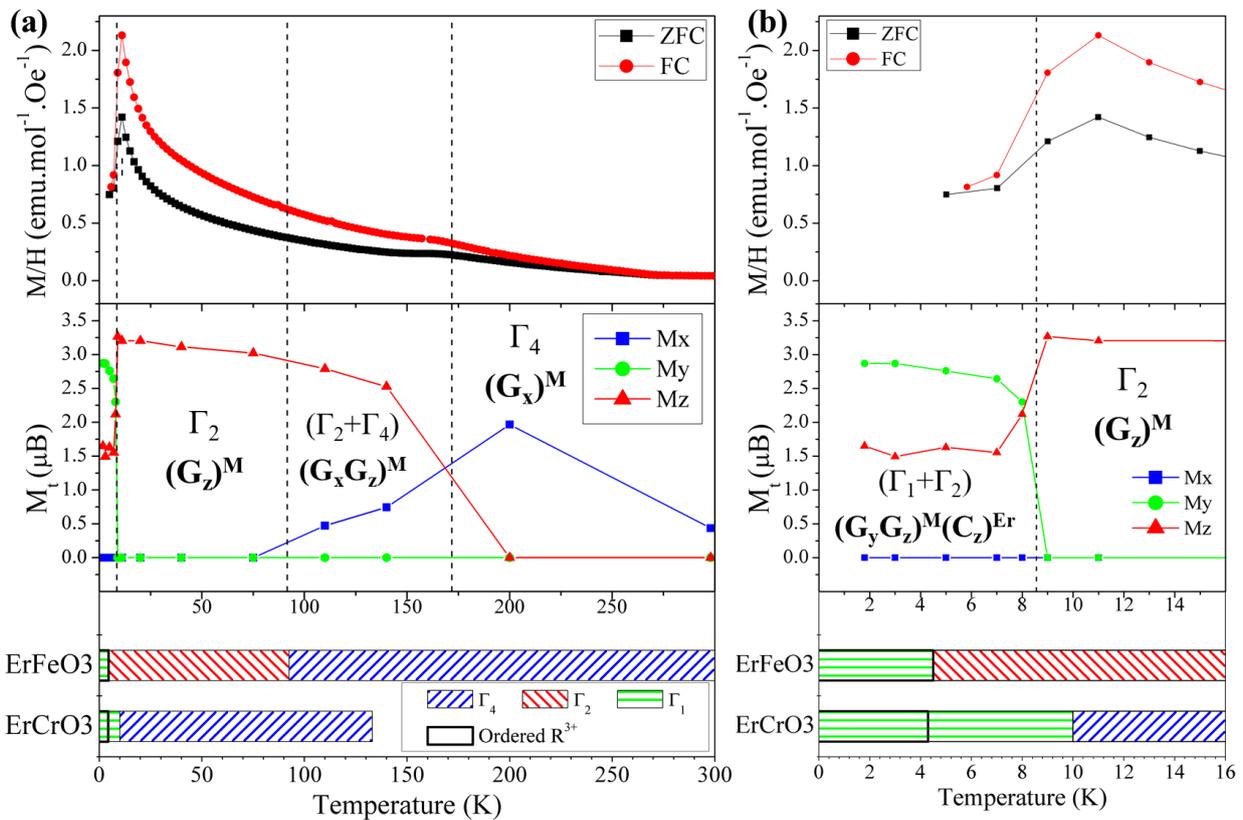


Figura 4.17 – a) Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. b) Ampliación de la región de baja temperatura. El panel inferior corresponde a las estructuras magnéticas en función de la temperatura para ErFeO_3 y ErCrO_3 [147-149, 183, 184].

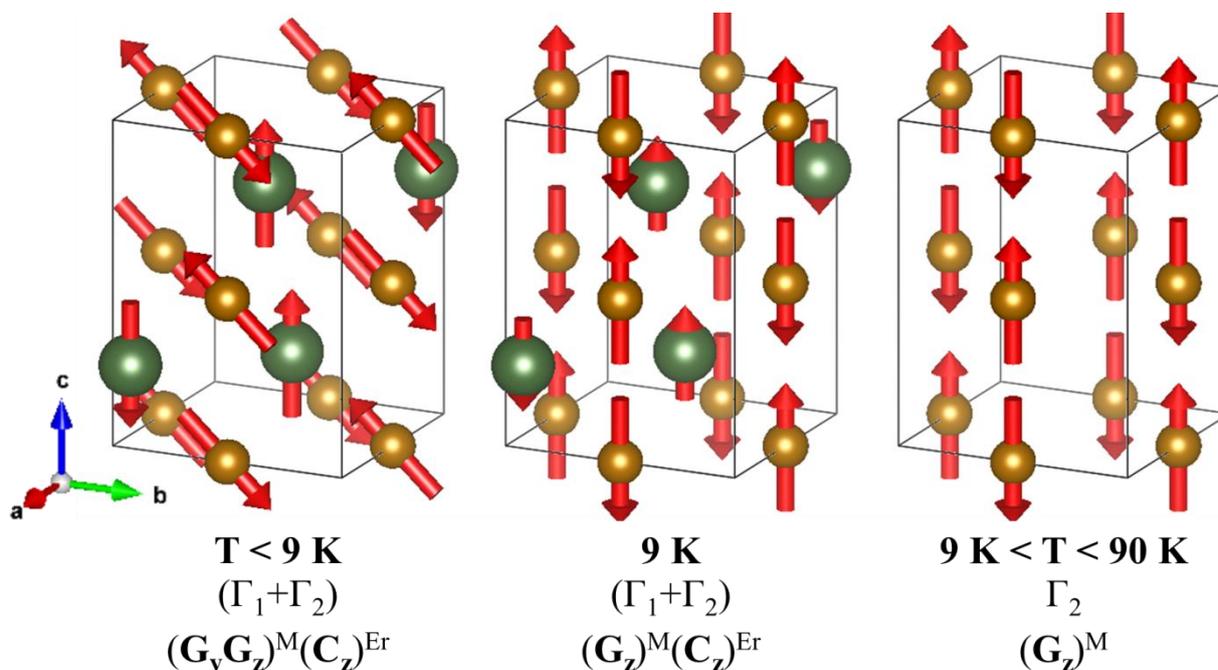


Figura 4.18 – Diferentes estructuras magnéticas a bajas temperaturas para $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Esferas verdes: cationes Er^{3+} con sus respectivos momentos magnéticos.

esta temperatura, a 8 K, ocurre una segunda transición de RS en la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ y aparece una componente \mathbf{G}_y , (Γ_1). Esta transición es incompleta, ya que la estructura magnética a 1,9 K todavía incluye las componentes \mathbf{G}_y y \mathbf{G}_z . La secuencia de estructuras magnéticas observadas para este material se ilustra en la Figura 4.18. Todos estos procesos ocurren en un intervalo de temperaturas relativamente angosto, de alrededor de 2 K, acompañado por una brusca caída en la magnetización. Esta caída puede explicarse por el ordenamiento de los momentos magnéticos de los cationes Er^{3+} , que pasan de un estado PM a un orden AFM de tipo \mathbf{C}_z (Γ_1). Esta secuencia de aparición de orden de largo alcance de Er^{3+} seguido de una RS ha sido observada previamente en ErFeO_3 en la cercanía de 4,5 K [185]. Una transición de \mathbf{G}_z a \mathbf{G}_y también ha sido informada para ErCrO_3 cerca de 9 K, acompañada por una caída en la magnetización [186]. Ambos estudios coinciden en la naturaleza abrupta de la transición. Los mecanismos de intercambio que producen estas rotaciones no están enteramente claros, pero es probable que la subred de Er^{3+} se ordene de manera cooperativa, induciendo una reorientación en la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Todas estas explicaciones coinciden con el incremento esperado de la interacción $\text{Er}^{3+}-(\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+})$ a bajas temperaturas.

Sobre el metamagnetismo en $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

Entre los materiales descritos en este capítulo, las perovskitas de Er y Dy mostraban una transición metamagnética en sus curvas de M en función de H (Figuras 4.6 y 4.7). Cabe destacar que en estos dos materiales la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ muestra un ordenamiento \mathbf{G}_y (Γ_1) a las

temperaturas de transición metamagnética. Las mediciones adicionales de $M(H)$ a diferentes temperaturas, que se muestran en las Figuras 4.7 y 4.19, se realizaron para intentar develar la conexión entre estos fenómenos. En la Figura 4.19 se muestran los resultados de estas mediciones para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ junto al correspondiente $M(T)$ y a los diagramas de momento magnético para la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ en la región de bajas temperaturas.

El valor de H de transición (H_t) se tomó como el valor de campo magnético que corresponde al máximo de la derivada dM/dH . La transición metamagnética en $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ se observa en el intervalo de temperaturas entre 5 K y 12 K, para valores de H_t que varían entre 4 kOe y 7 kOe. A estas temperaturas, la estructura magnética de $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ tiene componentes pertenecientes a la representación Γ_1 (Figuras 4.15 y 4.19). La transición metamagnética se hace más suave a medida que se incrementa la temperatura. Por encima de 13 K esta transición se suprime, lo que coincide con el final de la transición de Γ_1 a Γ_2 . $\text{ErFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ también muestra una transición metamagnética por debajo de 9 K. Esta perovskita presenta una transición magnética entre configuraciones Γ_1 y Γ_2 por debajo de esa temperatura (ver Figuras 4.7 y 4.17). Esto ayuda a reforzar la idea de que existe un vínculo entre la transición metamagnética y las configuraciones compatibles con la representación Γ_1 .

Se ha propuesto que las transiciones metamagnéticas ocurren cuando el campo de intercambio (H_m) o el campo de anisotropía (H_a) que actúa sobre los momentos magnéticos es comparable al

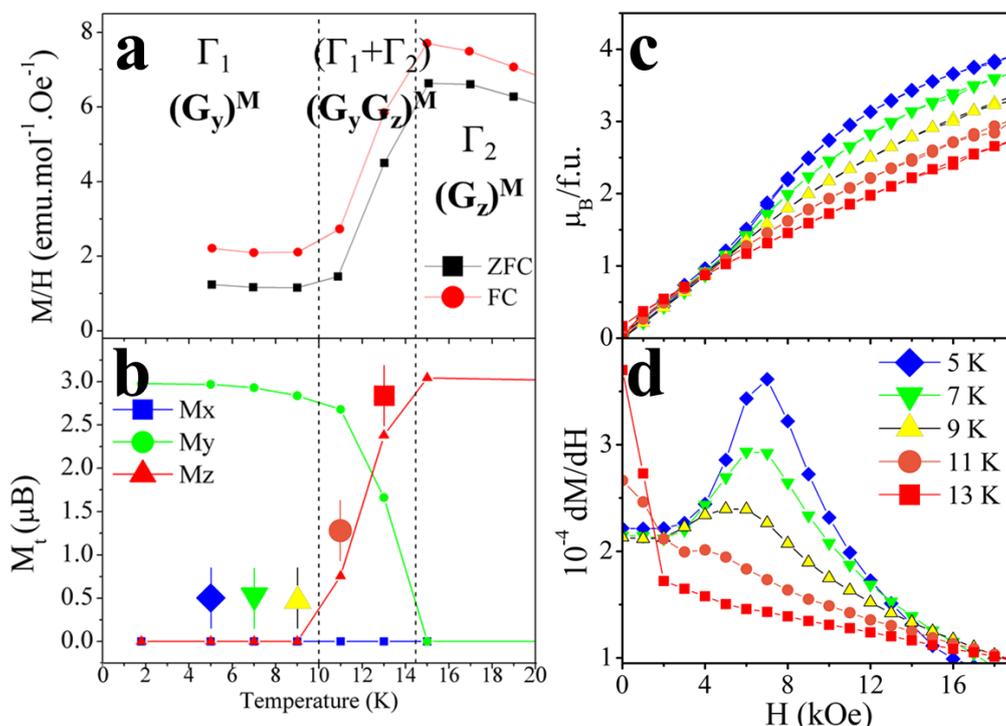


Figura 4.19 – a) y b) Magnetización y componentes del momento magnético de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ obtenidas por DNP para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a bajas temperaturas. c) Curvas de M en función de H para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. d) dM/dH en función de H para $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas.

campo magnético externo aplicado (H) [187]. En general, la transición metamagnética en óxidos complejos de los lantánidos ha sido asignada a la ruptura del orden AFM de la subred de R^{3+} [188, 189]. En el caso de $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ esta explicación no sería correcta, ya que no se ha observado orden en la subred de Dy^{3+} a 1,9 K. Además, Ho^{3+} tiene una componente AFM en su ordenamiento por debajo de 45 K, pero no presenta ninguna transición metamagnética. Otra posible explicación podría implicar la coexistencia de dos fases magnéticas en competencia, una FM y otra AFM, como ocurre en perovskitas $(Pr,Ca,Sr)MnO_3$ [190, 191]. Nuevamente, este tipo de competencia de fases magnéticas no se ha observado en los compuestos estudiados en este capítulo.

La transición metamagnética descrita en este capítulo ocurre en el intervalo de temperaturas en el cual la fase magnética presenta un ordenamiento G_y (Γ_1), solo para $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ y $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, y a muy bajas temperaturas. Un comportamiento de $M(H)$ muy similar se ha observado para la perovskita $ErFe_{0,75}Cr_{0,25}O_3$, que también presenta una transición metamagnética a $H_t \approx 7$ kOe. Esta perovskita presenta una transición G_x (Γ_4) a G_y (Γ_1) a 6 K, pero esa transición puede ser suprimida si el enfriamiento se hace en presencia de $H < H_t$. La causa propuesta en ese caso es que un H de 7 kOe es suficiente para causar un cambio en el eje fácil de la magnetización tanto de R^{3+} como de Fe^{3+}/Cr^{3+} [156]. Esto sería similar a una RS inducida por la aplicación de un campo magnético, transición que se ha observado en sistemas similares como $ErCrO_3$ [192]. Resultados parecidos se han informado también para $Dy_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$, donde se postula que existe una competencia entre H y H_a , que provoca una sucesión de RS a distintos campos magnéticos y temperaturas [193]. En acuerdo con estos informes, se propone que la aplicación de un campo magnético H_t sobre $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ y $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ en la región donde existe una configuración magnética G_y (Γ_1) produce un cambio del orden magnético a otra configuración diferente, modificando los momentos magnéticos disponibles que son orientados por el campo magnético en el experimento de M en función de H . Para verificar esta afirmación sería necesario llevar a cabo mediciones de DNP con control de temperatura y bajo el efecto de un campo magnético aplicado, con la finalidad de observar de forma directa cuales son los cambios que ocurren en la estructura cristalina de los materiales.

Conclusiones

En función de los resultados expuestos, y en combinación con los resultados obtenidos previamente por Pomiro et al. [57], se pudo construir un diagrama de fases magnéticas en función de la temperatura para todos los materiales $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Este diagrama se muestra en la Figura 4.20, donde se detallan las RS de las subredes Fe^{3+}/Cr^{3+} y las temperaturas de orden de las subredes R^{3+} , combinando la información obtenida en medidas de magnetización y DNP en el intervalo de temperaturas 1,9 K a 300 K. Todos los compuestos presentan una fase magnética de alta temperatura con configuración G_x , correspondiente a la representación Γ_4 , para la subred de metales de transición. Para todos los compuestos se observa una transición progresiva del tipo $G_x (\Gamma_4) \rightarrow G_x + G_z (\Gamma_4 + \Gamma_2) \rightarrow G_z (\Gamma_2)$ [150] con la excepción de Lu^{3+} , que es un catión R^{3+} diamagnético. Esto resalta la importancia de cada interacción $R^{3+}-M^{3+}$, y ejemplifica como mezclas de cationes resultan en comportamientos magnéticos cada vez más complejos.

Por debajo de la T_{RSI} , el comportamiento es muy dependiente del catión R^{3+} presente. En el intervalo de temperaturas donde ocurre la primer RS, todos los cationes R^{3+} se encuentran en un estado PM, pero perciben el campo magnético interno generado por la subred Fe^{3+}/Cr^{3+} , que tiende a ordenarlos parcialmente [148]. $HoFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ no muestra ninguna RS adicional hasta 1,9 K, pero la subred de Ho^{3+} muestra orden $F_x C_y$ de largo alcance por debajo de una temperatura relativamente alta (45 K). $DyFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ y $ErFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ sufren una segunda RS en su subred Fe^{3+}/Cr^{3+} , pasando de una representación $G_z (\Gamma_2)$ a $G_y (\Gamma_1)$ a temperaturas muy bajas (15 K y 8 K respectivamente). Para el compuesto de Er, esta transición es incompleta, mostrando una estructura magnética $G_z + G_y$

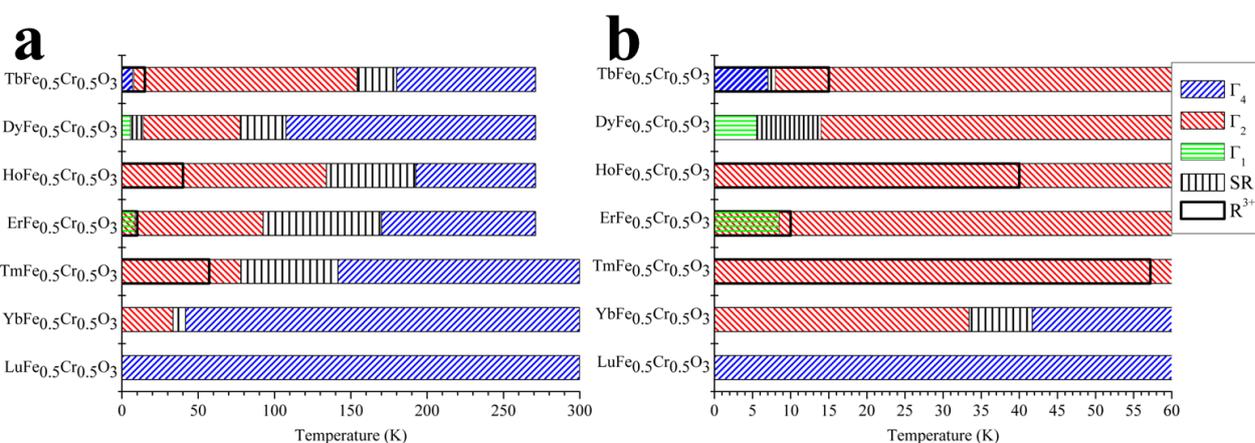


Figura 4.20 – Diagrama de fases magnéticas para $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). **b)** Ampliación de la región de baja temperatura. Datos para perovskitas de Tm, Yb y Lu obtenidos de referencia [57].

que debe ser definida en una representación combinada de Γ_2 y Γ_1 inclusive a 1,9 K. Para estos dos compuestos se observó además una transición metamagnética, provocada por un $H_t \approx 7$ kOe. Se propone que esta transición está relacionada con un cambio inducido por el campo magnético aplicado en la estructura magnética del material, en una transición equivalente a una RS. $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ es el único miembro de esta familia en mostrar una RS reentrante, volviendo su configuración a \mathbf{G}_x (Γ_4) a muy bajas temperaturas. Esto puede ser explicado con un desacoplamiento entre las subredes de Tb^{3+} y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ producto de un aumento de la interacción dipolar entre cationes Tb^{3+} .

Mediante la exploración de esta familia de perovskitas se llega a algunas conclusiones valiosas. En primer lugar, queda en evidencia la enorme influencia de cada catión R^{3+} sobre las propiedades magnéticas del material. En la Figura 4.20 se puede ver que no hay dos perovskitas de esta familia que tengan diagramas de fases iguales. Las diferencias en las temperaturas de orden de las diferentes fases, junto a los diversos órdenes que se observan a baja temperatura, son efecto directo de la identidad del catión R^{3+} y su interacción con la subred de los metales de transición. En segundo lugar, se han podido explicar muchas de las propiedades de esta familia en función de las observaciones realizadas para las correspondientes ortoferritas y ortocromitas, extrapolando a partir de estudios anteriores. Esto se ve reflejado, por ejemplo, en las transiciones de reorientación de spin, que ven sus temperaturas modificadas respecto a las ortoferritas y a las ortocromitas por la coexistencia de Fe^{3+} y Cr^{3+} en el sitio B. En algunos casos, la presencia de Fe^{3+} produce transiciones magnéticas que no estaban presentes en la ortocromita y viceversa. Un ejemplo es la segunda reorientación de spin de un orden \mathbf{G}_z (Γ_2) a \mathbf{G}_y (Γ_1) en la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ de $\text{DyFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ a bajas temperaturas, que se ha observado en DyFeO_3 pero no en DyCrO_3 . Esta reorientación ha sido relacionada con las transiciones metamagnéticas producidas por la aplicación de un campo magnético externo, lo que sugiere que la sustitución de cationes tiene grandes efectos en las propiedades magnéticas de estos materiales.

Esto puede parecer trivial, pero aporta una gran cantidad de información para el diseño de nuevos materiales, ya que otorga posibles vías de acción para conseguir propiedades específicas variando la composición del compuesto sintetizado. Este tipo de aproximación se utilizará en los próximos capítulos para avanzar sobre las diferentes posibilidades de sintonización de las propiedades magnéticas de nuevos materiales con estructura de perovskita.

Capítulo 5

Perovskitas $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

En el capítulo anterior se interpretaron las propiedades de los compuestos $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ como una combinación de lo observado para los correspondientes RFeO_3 y RCrO_3 . En este capítulo se estudian las perovskitas de la serie $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) con la finalidad de observar la influencia del cambio de proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} sobre las propiedades magnéticas. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos. Además, se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura. Se encontraron dos grupos de compuestos dentro de la serie: para $x < 0,7$ las perovskitas se comportan de manera más similar a TmFeO_3 , mientras que para $x > 0,7$ se asemejan más a TmCrO_3 . También se observan comportamientos mixtos entre la ortoferrita y la ortocromita, como la aparición de magnetización reversa. Las temperaturas de transiciones magnéticas presentan variaciones en función de la composición química, lo que demuestra las posibilidades de sintonización de propiedades dentro de este sistema.

Introducción y antecedentes

A partir de lo expuesto en el Capítulo 4, se pudo concluir que en una perovskita $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ las propiedades observadas serán muy dependientes de la interacción entre R^{3+} y la subred de Fe^{3+} y Cr^{3+} . Además, la solución sólida $\text{RFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ presentará características mixtas entre los compuestos RFeO_3 y RCrO_3 correspondientes. Esto otorga información muy valiosa para el diseño de materiales novedosos a partir de la modificación de su estequiometría. En este capítulo se propone tomar una perovskita $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y variar la proporción entre Fe y Cr para evaluar cómo se modifican las propiedades del material. Esto puede otorgar una dimensión adicional a la sintonización de las propiedades en los materiales.

Varios compuestos $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ se han descrito tanto en el capítulo anterior como previamente en la literatura. Sus propiedades incluyen complejos comportamientos dieléctricos y magnetodieléctricos [157, 159, 166, 194], efectos magnetocalóricos [195] y ferroelectricidad asociada al orden AFM [48]. Las propiedades de estos compuestos han sido asociadas tanto a las interacciones magnéticas $R^{3+}\text{-}M^{3+}$ como a la aleatoriedad en la distribución de los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} en un mismo sitio cristalográfico. Esto significa que variando la proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} se pueden modificar las propiedades observadas. Algunos estudios previos han explorado variaciones de la proporción 0,5:0,5 en el sitio B, intentando otras combinaciones. El principal efecto del cambio de proporción en la estequiometría es el desplazamiento de las temperaturas de transiciones magnéticas. Por ejemplo, $\text{DyFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ y $\text{HoFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ tienen ambos T_{NI} intermedias entre los correspondientes $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $R\text{CrO}_3$ [161]. También se ha observado un cambio en las temperaturas de las transiciones de reorientación de spin (RS). En $\text{ErFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_3$, por ejemplo, la transición RS de \mathbf{G}_z (Γ_2) a \mathbf{G}_y (Γ_1) comienza a ocurrir a 6 K, comparada con los 8 K de $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [156]. Esto coincide con la mayor proporción de Fe^{3+} , que provoca que esta transición ocurra a una temperatura más parecida a la de la misma transición en ErFeO_3 (4,5 K) [184]. Además de estos efectos producto de la dilución de las interacciones $R^{3+}\text{-Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, también se han observado nuevas transiciones producto de cambios en la asimetría local que percibe cada uno de los cationes debido a la desproporción entre sus vecinos. Tal es el caso de $\text{YFe}_{0,12}\text{Cr}_{0,88}\text{O}_3$, donde se observa una RS de \mathbf{G}_x (Γ_4) a \mathbf{G}_z (Γ_2) a 99 K, a pesar de que tanto YFeO_3 como YCrO_3 presentan una estructura magnética tipo \mathbf{G}_x a todas las $T < T_N$ [162].

Se han realizado otros estudios más detallados, cubriendo amplios intervalos de x en $R\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ para algunos lantánidos. Uno de los estudios más completos se realizó sobre $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, donde se pueden observar simultáneamente una disminución de la T_{NI} y un aumento de la T_{SR} de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z con el aumento de la proporción de Cr^{3+} hasta un valor de $x = 0,8$, por encima del cual el sistema se comporta de manera muy similar a HoCrO_3 [169]. En $\text{YbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ se ha observado otro efecto interesante, que consiste en un desplazamiento de los ciclos de histéresis WFM en el diagrama $M(H)$ respecto al origen. Este efecto se conoce en inglés como *exchange bias*, y se ha descubierto que en este material es posible sintonizar ese desplazamiento variando el valor de x [196]. Otro de los estudios más relevantes en cuanto a la variación de propiedades con la proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} es un trabajo de Rajeswaran et al. [46] sobre $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, en el cual se sintonizan las propiedades magnéticas y se observa la aparición de ferroelectricidad, producida por la distribución aleatoria de cationes con momentos magnéticos no equivalentes [46]. Todos los estudios citados coinciden en que las propiedades magnéticas de estos materiales pueden ser sintonizadas variando la proporción entre los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} , conservando, en la mayoría de los casos, buena correlación respecto a las fases RMO_3 correspondientes.

Por los estudios realizados por Pomiro et al. [57], se conocen las propiedades magnéticas de $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Las curvas de $M(T)$ y las componentes de momento magnético informadas para este compuesto se muestran en la Figura 5.1. Este material se comporta de manera similar a las perovskitas estudiadas en el capítulo anterior. Presenta una estructura magnética de tipo \mathbf{G}_x (Γ_4) por debajo de su T_{NI} , junto a una RS de \mathbf{G}_x a \mathbf{G}_z (Γ_2) a 140 K, que coincide con la T_N de TmCrO_3 [147]. Por lo expuesto, las propiedades magnéticas de esta perovskita pueden entenderse en términos de las propiedades de las correspondientes ortoferrita y ortocromita, al igual que en el resto de los materiales $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Además, se informa la aparición de orden de largo alcance de tipo $\mathbf{A}_x\mathbf{G}_y$ (Γ_8) en la subred de Tm^{3+} a una temperatura relativamente alta (≈ 52 K). Esto llama la atención, debido a que TmCrO_3 no muestra ningún orden en la subred Tm^{3+} inclusive a 2 K [149], mientras que para TmFeO_3 solo se ha observado una pequeña contribución a un pico del patrón de difracción, pero sin encontrarse una estructura de largo alcance bien definida [197]. $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ presenta también expansión térmica negativa, como se informó en el capítulo anterior para $\text{TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [57, 198].

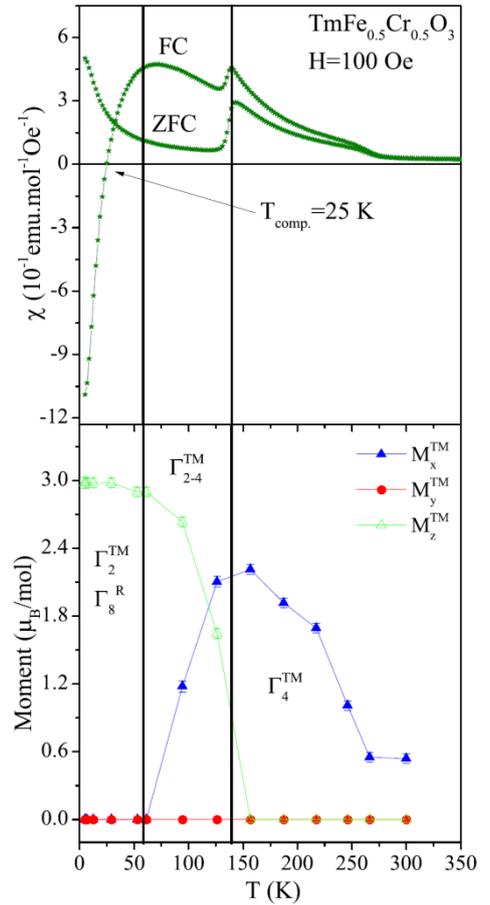


Figura 5.1 – Magnetización y componentes del momento magnético obtenidas por DNP para $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Datos extraídos de referencia [57].

$\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ presenta otra propiedad magnética interesante, que es la magnetización reversa, también llamada magnetización negativa* [57]. Esta propiedad consiste en un cruce de la curva de $M(T)$ de valores positivos a negativos cuando el material se enfría bajo el efecto de un campo magnético aplicado (es decir, en modo FC). La temperatura a la cual M cruza por cero se conoce como temperatura de compensación (T_{comp}) [199]. La magnetización reversa en perovskitas $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ con un catión R^{3+} magnético surge debido a que el momento magnético de R^{3+} se orienta de forma antiparalela al momento WFM resultante del ordenamiento de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. El momento WFM resultante es muy pequeño, por lo que el momento magnético de R^{3+} lo supera ampliamente y se generan valores negativos de la magnetización. Para el caso de $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, $T_{comp} = 25$ K [57], muy similar a lo observado en TmCrO_3 [200]. TmFeO_3 , en cambio, no presenta esta propiedad [201].

* Esta magnetización negativa no debe confundirse con diamagnetismo, descrito en el Capítulo 1.

Las propiedades magnéticas de TmFeO_3 y TmCrO_3 también están bien caracterizadas, lo que constituye información fundamental si se pretende cambiar la proporción $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ para su sintonización. TmFeO_3 presenta una $T_{NI} = 630$ K [146]. La subred de Fe^{3+} se ordena inicialmente con una estructura AFM \mathbf{G}_x (Γ_4), y presenta una RS hacia \mathbf{G}_z (Γ_2) entre 92 y 82 K. Estudios de DNP no han observado orden de largo alcance en la subred de Tm^{3+} hasta 1,6 K [202]. Por otra parte, la subred de Cr^{3+} en TmCrO_3 se ordena en una estructura magnética \mathbf{G}_z por debajo de su $T_{NI} = 127$ K, orden que conserva hasta muy bajas temperaturas [147]. La estructura magnética de baja temperatura no ha sido determinada por DNP, pero mediciones de propiedades ópticas sugieren que existiría un orden mixto por debajo de ≈ 4 K, del tipo $\mathbf{G}_z\text{-}\mathbf{G}_x$ ($\Gamma_2+\Gamma_4$), en lo que parecería ser una transición incompleta [203]. En este material tampoco se ha observado orden de largo alcance en la subred de Tm^{3+} [147]. Además, como ya se ha mencionado, TmCrO_3 presenta magnetización reversa con una $T_{comp} = 29$ K [200].

Como se conocen las propiedades y estructuras magnéticas de TmFeO_3 , $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y TmCrO_3 , se cuenta con gran cantidad de información para poder interpretar los resultados observados en la serie de soluciones sólidas $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Además, como se ha mencionado, este no es el único material de fórmula $\text{RFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ conocido, por lo que se pueden trazar paralelismos con estudios anteriores. El objetivo principal será evaluar los cambios observados en las propiedades según se modifica la proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} , y así ganar control sobre una dimensión adicional para la sintonización de las propiedades de los sólidos con estructura de tipo perovskita ortorrómbica.

Síntesis e identificación de fases

Las muestras de $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8$ y $0,9$) se prepararon mediante el método sol-gel descrito en el Capítulo 2. Como ya se ha mencionado, partir de una solución provee una distribución aleatoria de los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} , lo que debería contribuir a su distribución homogénea en el sólido. Los reactivos utilizados consistieron en cantidades estequiométricas de Tm_2O_3 (99,9+%, STREM), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico, Merck) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9+%, STREM). El precursor se fabricó según el método descrito en el Capítulo 2. Este precursor fue posteriormente compactado en forma de pastilla y tratado en atmósfera de aire a 1050 °C por 12 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto.

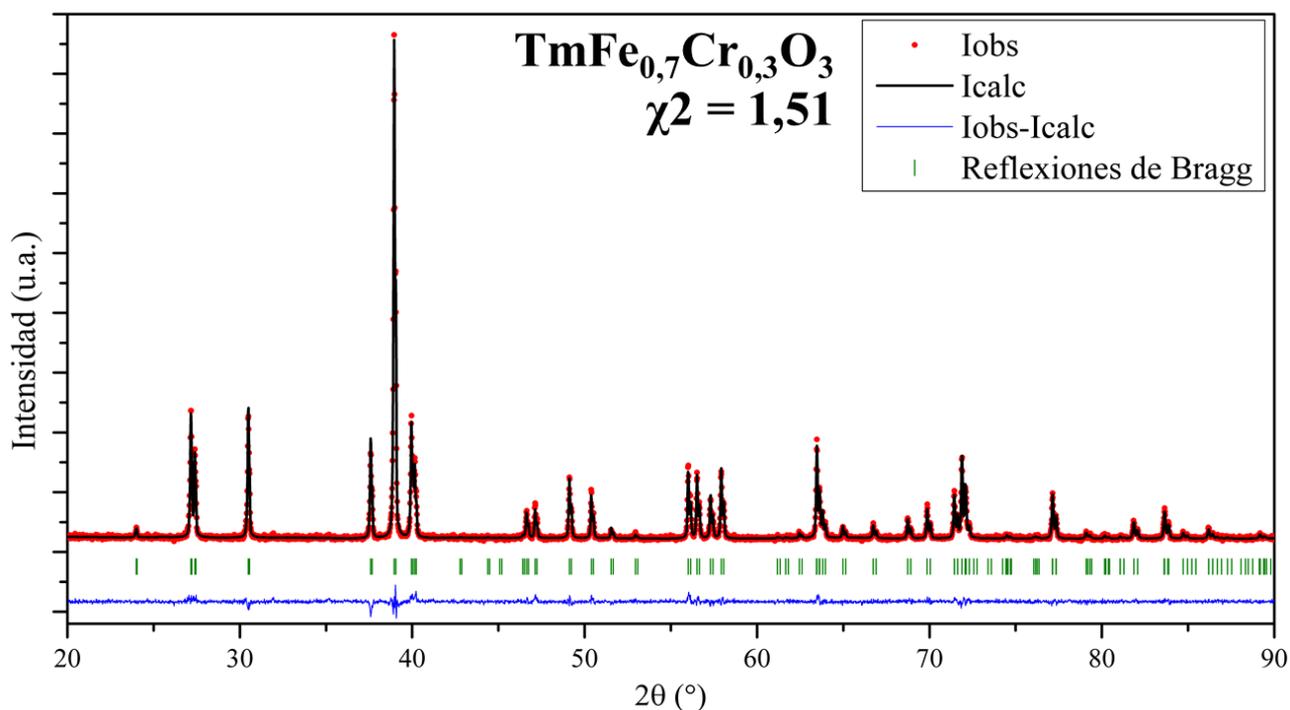


Figura 5.2 – Patrón de DRXP para TmFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ con su respectivo patrón calculado por análisis Rietveld. $\lambda = \text{Co } K\alpha$. Las reflexiones de Bragg corresponden al material sintetizado.

Se obtuvieron patrones de DRXP en dos equipos “PANalytical X’Pert” diferentes. Para las muestras ricas en Fe³⁺ ($x < 0,5$), las mediciones se llevaron a cabo en colaboración con la Dra. Christine Martin en un difractómetro perteneciente al Laboratoire CRISMAT de Caen, Francia, equipado con una lámpara de Co ($\lambda K\alpha_1 = 1,78900 \text{ \AA}$; $\lambda K\alpha_2 = 1,79284 \text{ \AA}$). Por otro lado, las muestras ricas en Cr³⁺ ($x > 0,5$) se midieron en el difractómetro perteneciente al INFIQC, equipado con una lámpara de Cu. Todos los patrones fueron obtenidos a temperatura ambiente. El patrón de DRXP para TmFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ con su correspondiente análisis Rietveld se muestra a modo de ejemplo en la Figura 5.2.

Los patrones de DRXP obtenidos corresponden a estructuras de tipo perovskita ortorrómbica. Se pudo constatar que todas las muestras pertenecían al grupo espacial *Pbnm*. Los materiales se obtuvieron con un 100% de pureza, con excepción de TmFe_{0,1}Cr_{0,9}O₃, muestra en la que se encontró una pequeñísima cantidad de Tm₂O₃ sin reaccionar (0,39(4)% en peso). En ningún patrón de DRXP se observaron picos adicionales que sugiriesen la formación de superestructuras o alguna estructura diferente al modelo asumido.

Caracterización estructural mediante DRXP

Para realizar la caracterización de la estructura cristalina, se analizaron los datos de DRXP mediante el método de Rietveld [77] empleando el software FULLPROF [84, 85], según lo estipulado en el Capítulo 2.

El modelo estructural empleado es idéntico al utilizado en el capítulo anterior para $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$: Grupo espacial $Pbnm$, cationes R^{3+} en sitios $4c$ ($x, y, 1/4$), cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} aleatoriamente distribuidos en sitio $4b$ ($1/2, 0, 0$), y aniones O^{2-} en dos sitios de Wyckoff diferentes, $4c$ ($x, y, 1/4$) y $8d$ (x, y, z). Si bien Fe^{3+} y Cr^{3+} son casi indistinguibles por métodos de DRXP convencionales, de todos modos se asignan ocupaciones proporcionales a la estequiometría deseada en el sitio $4b$ del modelo estructural.

La relación de los parámetros de red obtenidos a través del análisis Rietveld de los patrones de DRXP con el valor de x se muestra en la Figura 5.3. Como se puede observar, hay una constante disminución de los parámetros de red a medida que se sustituye Fe^{3+} por Cr^{3+} . Esto se debe a que Fe^{3+} tiene mayor radio iónico que Cr^{3+} (0,645 Å y 0,615 Å, respectivamente [132]), lo que provoca una disminución de las distancias $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}$ y una contracción de los octaedros y la celda unidad. Esto ya se ha observado en otras soluciones sólidas equivalentes, como $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [169], $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [204] e $\text{YbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [196].

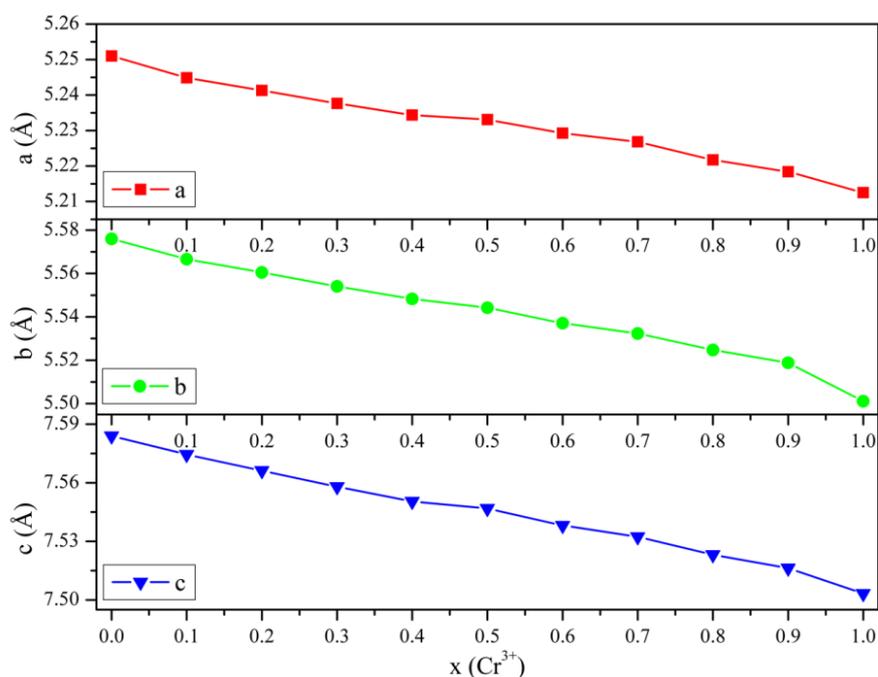


Figura 5.3 – Parámetros de red en función de x . Datos para TmFeO_3 , $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y TmCrO_3 extraídos de referencias [57, 202, 205].

Al igual que en el caso de $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, se pudieron refinar las posiciones de los cationes R^{3+} dentro de la celda unidad. Los valores obtenidos fueron utilizados como punto de partida para el refinamiento de los datos de DNP, cuyos resultados se detallan más adelante.

Propiedades magnéticas

Para estudiar las propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados, se realizaron diferentes experimentos. Todas las mediciones de magnetización se realizaron en un magnetómetro tipo SQUID en colaboración con la Dra. Christine Martin. Los experimentos en función de T se realizaron entre 5 K y 400 K en modos ZFC y FC ($H = 100$ Oe), bajo condiciones de corriente continua. Para poder caracterizar mejor las transiciones observadas en las curvas de $M(T)$, se llevaron a cabo mediciones de magnetización en función de H (entre -5 T y +5 T) a diferentes T constantes.

Las curvas de $M/H(T)$ en modo ZFC se muestran en las Figuras 5.4.a y 5.4.b. Se han separado los materiales en dos grupos de acuerdo a su comportamiento observado en esta medición. Por un lado, para $0,1 \leq x \leq 0,7$ (en Figura 5.4.a), las curvas observadas son muy similares en forma, variando su intensidad y las temperaturas de transición en función del contenido de Fe^{3+} . Por otro lado, $\text{TmFe}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{TmFe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$ presentan un comportamiento diferente, como se observa en la Figura 5.4.b. La única característica que comparten todas las muestras es una elevación en la magnetización a T_{NI} , que debido a los límites de temperatura de los equipos tipo SQUID utilizados (400 K), solo pudo medirse para $0,4 \leq x \leq 0,9$. Los compuestos con alto contenido de Fe^{3+} ($x \leq 0,3$) tienen su T_{NI} a mayores temperaturas mayores a 400 K. La variación de T_{NI} con la temperatura se muestra en la Figura 5.5.a, junto a datos para TmFeO_3 , $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y TmCrO_3 obtenidos de referencias [57, 146, 147, 200-202]. Hay una tendencia a la disminución, variando entre las T_{NI} de TmFeO_3 y TmCrO_3 de manera casi continua. Se destaca que a medida que la cantidad de Cr^{3+} es más grande y se acerca a $x = 1$, los valores de T_{NI} se van pareciendo cada vez más rápido a TmCrO_3 . Esto sugiere que la influencia de Fe^{3+} es cada vez menor, probablemente debido a un efecto de dilución en esta subred.

Por debajo de T_{NI} , la magnetización para las muestras $0,1 \leq x \leq 0,7$ aumenta con un comportamiento que se asemeja a un PM. Este ascenso puede ser explicado por la suma de dos

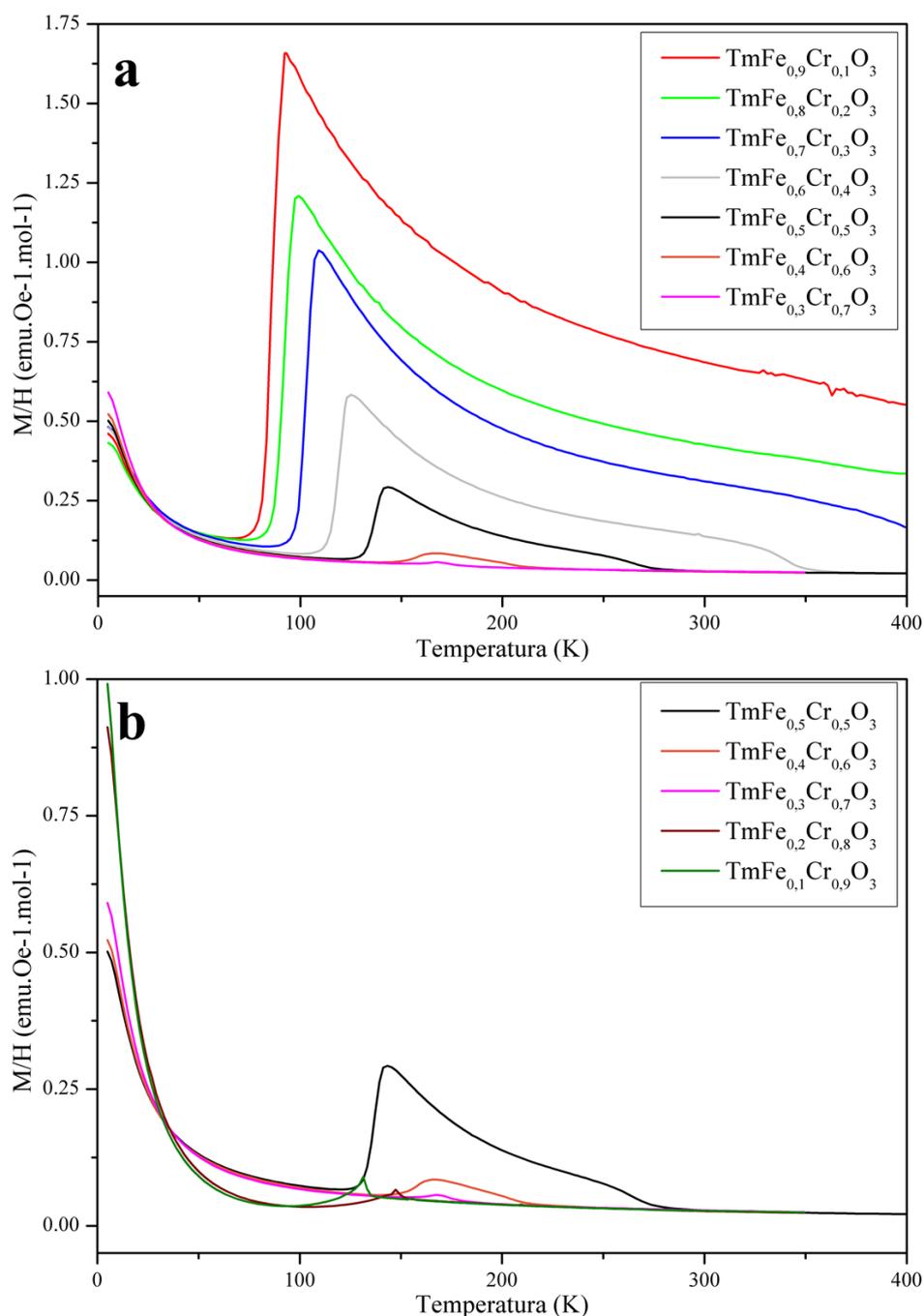


Figura 5.4 – Curvas de M/H en función de T en modo ZFC para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. **a)** x desde 0,1 a 0,7. **b)** x desde 0,5 a 0,9. Datos para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ extraídos de referencia [89].

contribuciones: los momentos magnéticos resultantes del WFM de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, sumada a una contribución del Tm^{3+} paramagnético. Una explicación similar se ha propuesto para TmFeO_3 [197]. A cierta temperatura, este aumento de la magnetización con la disminución de la temperatura alcanza un máximo seguido de un marcado descenso. Este máximo es cada vez menos prominente, al punto que para $\text{TmFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ es apenas perceptible. En función de lo informado para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, este máximo coincide con el comienzo de la reorientación de spin de \mathbf{G}_x (Γ_4) a \mathbf{G}_z (Γ_2), como se puede ver en la Figura 5.1 [57]. De manera acorde, se extiende este razonamiento para el resto de las muestras que presentan este comportamiento, y se ha llamado a la temperatura

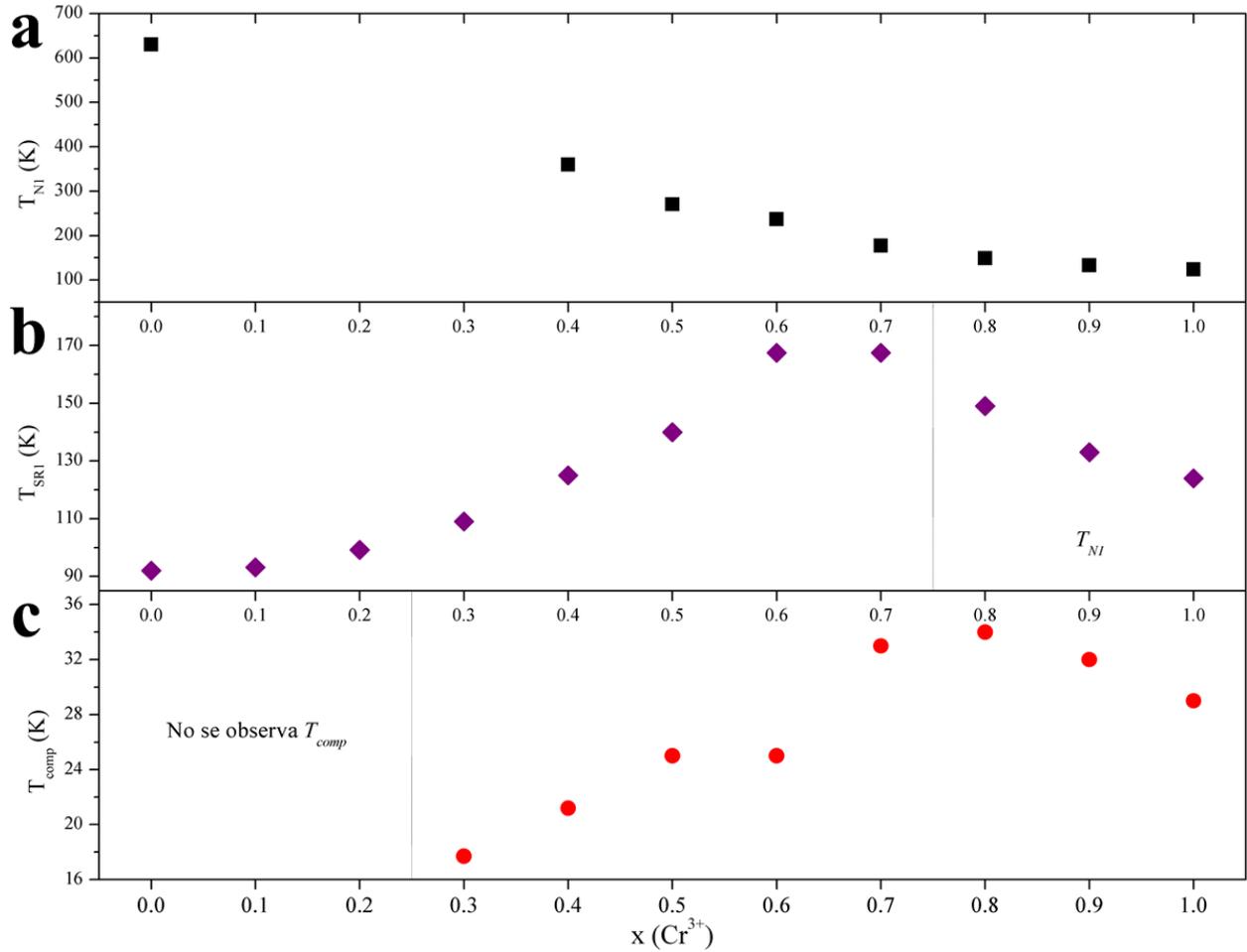


Figura 5.5 – Temperaturas de transiciones magnéticas para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en función de x . **a)** Temperatura de Néel de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ (T_{NI}). **b)** Temperatura de reorientación de spin (T_{RSI}) y temperatura de Néel (T_{NI}). **c)** Temperatura de compensación (T_{comp}). Datos para TmFeO_3 , $\text{TmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ y TmCrO_3 extraídos de referencias [57, 146, 147, 200-202].

correspondiente a este máximo como T_{RSI} , al menos de manera tentativa hasta que pueda ser verificado por refinamiento de la estructura magnética mediante DNP. La caída en la magnetización estaría asociada a la despolarización de los cationes Tm^{3+} cuando ocurre la reorientación de spin en la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. La variación de T_{RSI} en función del valor de x se ha graficado en la Figura 5.5.b. T_{RSI} aumenta progresivamente a medida que aumenta el contenido de Cr^{3+} . Una variación muy similar de T_{NI} en función de x se ha observado para $\text{HoFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [169]. Como ya se ha mencionado en la introducción, TmFeO_3 presenta este tipo de RS por debajo de 92 K [202], mientras que la subred de Cr^{3+} en TmCrO_3 se ordena directamente en una estructura AFM \mathbf{G}_z a $T_{NI} = 127$ K [147]. $\text{TmFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ tiene una T_{RSI} muy similar a la de TmFeO_3 , y el aumento progresivo y sostenido hasta $\text{TmFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$ puede asociarse a la influencia de los cationes Cr^{3+} . La incorporación de Cr^{3+} parecería favorecer la transición hacia \mathbf{G}_z , llevando la T_{RS} inclusive por encima de la T_{NI} de TmCrO_3 . Las reorientaciones de spin son muy dependientes de la interacción entre los cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ y R^{3+} , y en el caso de la interacción entre Tm^{3+} y Cr^{3+} , es evidente que

el balance de las diferentes interacciones de intercambio favorece una configuración \mathbf{G}_z en un amplio intervalo de temperaturas para la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Una posible interpretación puede contemplar que la interacción entre Tm^{3+} y Cr^{3+} se hace cada vez más importante por el aumento de la cantidad de Cr^{3+} . Esto hace que los cationes Cr^{3+} prefieran adquirir la configuración \mathbf{G}_z , induciendo la reorientación en toda la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Esto se sostiene hasta $\text{TmFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$, donde hay un quiebre en la tendencia. Esta muestra también es un límite entre los dos tipos de comportamiento observados en las curvas de magnetización en función de la temperatura en modo ZFC mostradas en la Figura 5.4.

Las dos muestras que se diferencian del resto de la familia en su comportamiento en las mediciones en modo ZFC son $\text{TmFe}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{TmFe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$. Estas dos muestras presentan un pequeño pico a T_{NI} , pero la magnetización se mantiene baja hasta ≈ 80 K. Por debajo de esta temperatura la magnetización vuelve a aumentar, haciéndolo con una pendiente más alta que el resto de los materiales de la serie. Este comportamiento es más similar a lo observado para TmCrO_3 , sin indicios de transiciones magnéticas adicionales [205]. Estas dos muestras se diferencian de aquellas con $0,1 \leq x \leq 0,7$ en su comportamiento a baja temperatura. Los valores de magnetización a 5 K son más altos para estas dos muestras, separándose del resto de la serie. En la comparación de las Figuras 5.4.a y 5.4.b puede verse que en ambos casos hay un aumento en la magnetización al disminuir la temperatura como correspondería a un material PM, debido a la suma de las contribuciones de los momentos WFM de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con los momentos magnéticos de los cationes Tm^{3+} . El aumento de la magnetización al disminuir la temperatura en esta región se debe, sin dudas, a la polarización de los cationes Tm^{3+} , ya que a temperaturas bajas se considera que la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ya alcanzó el orden completo, por lo que la componente WFM ya es independiente de la temperatura [201]. Los diferentes comportamientos de estos cationes en cada uno de los conjuntos de materiales dan cuenta de las diferentes interacciones en cada caso. En principio, y según lo expuesto hasta ahora, las muestras con $x < 0,7$ mostrarían un comportamiento marcado por la presencia de Fe^{3+} con la influencia de Cr^{3+} , mientras que para $x > 0,7$, esto se revertiría, mostrando un comportamiento más similar a TmCrO_3 con algunos efectos de dilución producto de la presencia de cationes Fe^{3+} .

En esta familia también se observan dos grupos diferentes de muestras en función de su comportamiento frente a las mediciones de magnetización en función de T en modo FC, que se muestran en las Figuras 5.6.a y 5.6.b. En el grupo más rico en Fe^{3+} , con $0,1 \leq x \leq 0,6$, las curvas conservan similitudes respecto a sus contrapartes del modo ZFC entre T_{NI} y T_{RSI} . Por debajo de esta transición, el comportamiento es diferente, mostrando una caída sostenida de la magnetización. Para $x \geq 0,3$, los valores de M/H llegan a ser negativos a T_{comp} , dando lugar al fenómeno de

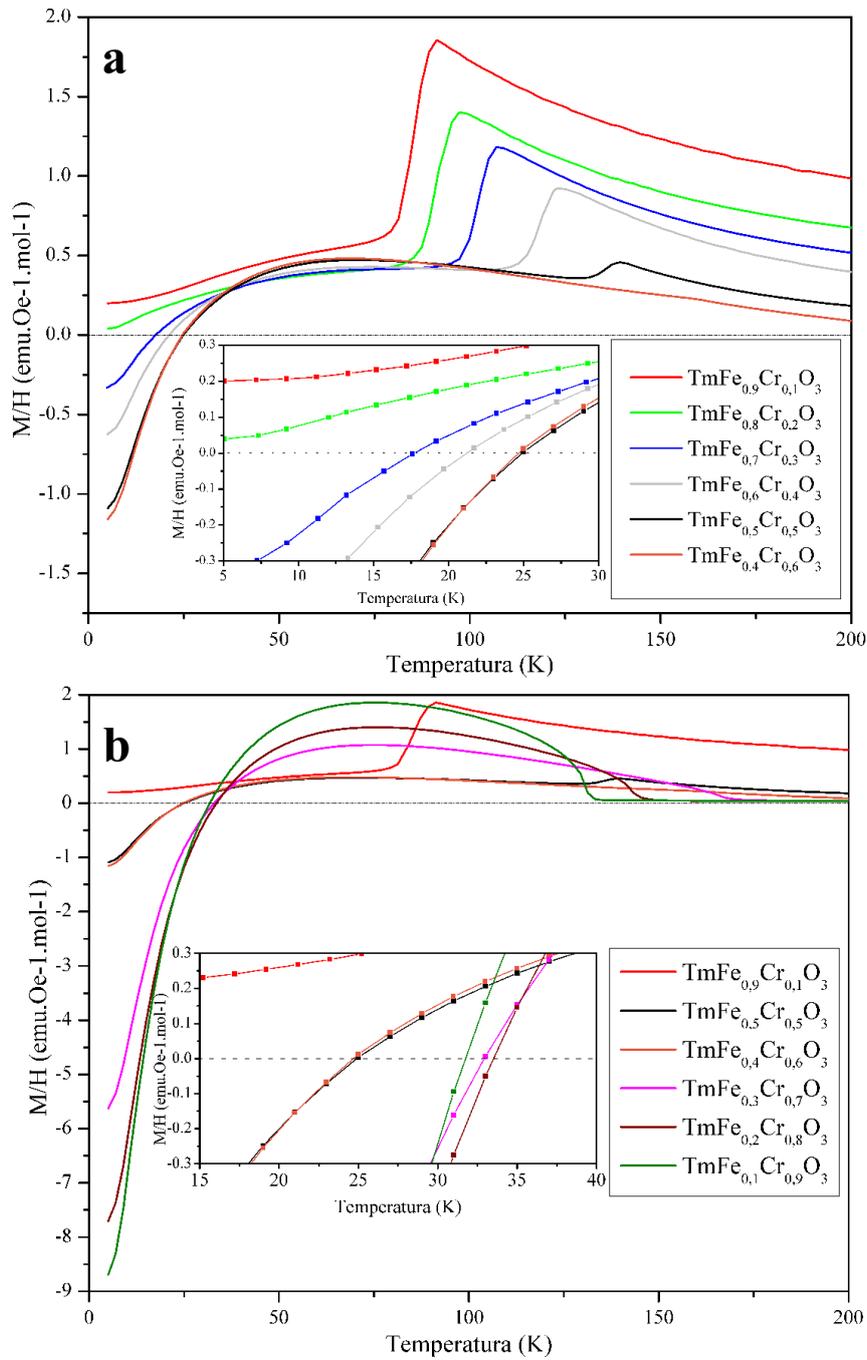


Figura 5.6 – Curvas de M/H en función de T en modo FC para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. $H = 100$ Oe. **a)** x desde 0,1 a 0,6. **b)** $x = 0,1$ y x desde 0,5 a 0,9. Datos para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ extraídos de referencia [89].

magnetización reversa. Una interpretación gráfica simple de este fenómeno se ilustra en la Figura 5.7. A medida que aumenta x este comportamiento se va haciendo más exagerado, tomando forma similar a una parábola invertida para los materiales con $x \geq 0,7$ (ver Figura 5.6.b). TmFeO_3 no presenta magnetización reversa [201], por lo que la aparición de este fenómeno debe estar asociada de alguna manera a la incorporación de Cr^{3+} . Esto es otra evidencia de que la interacción de Tm^{3+} con Cr^{3+} es muy diferente a la que ocurre con Fe^{3+} . La magnetización reversa para TmCrO_3 puede ser explicada asumiendo que el momento magnético de los cationes Tm^{3+} se orienta de forma AFM

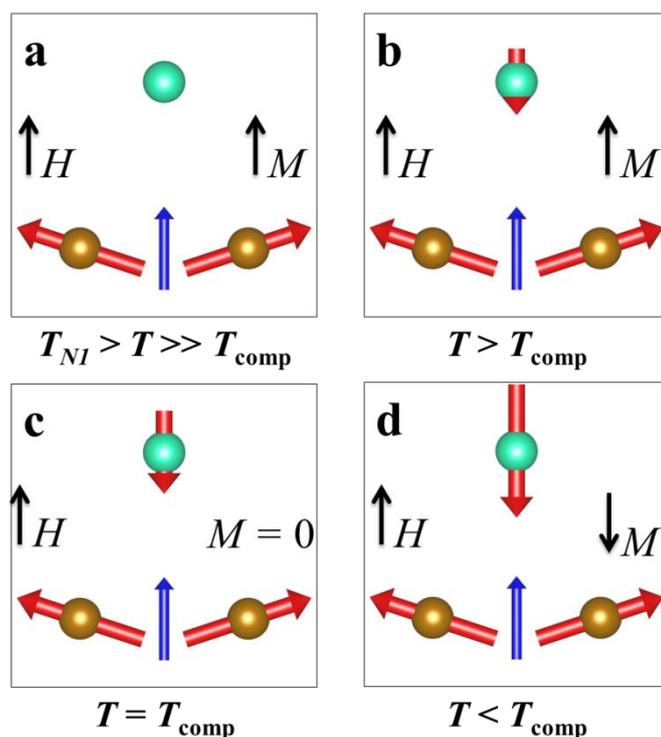


Figura 5.7 – Esquematación de las orientaciones relativas de los momentos magnéticos para un caso de magnetización reversa. Esferas marrones: cationes $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Flecha azul: Momento WFM neto de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Esferas celestes: cationes R^{3+} . M es la magnetización observada y H la dirección del campo de enfriamiento y medición. La escala no es representativa.

respecto a la componente WFM de la subred Cr^{3+} [205]. Esto podría sugerir que las interacciones de intercambio entre Tm^{3+} con Cr^{3+} favorecen un orden AFM de Tm^{3+} que se opone a la componente \mathbf{F}_x (admitida por la representación Γ_2 a la cual pertenece el ordenamiento \mathbf{G}_z que se asume a esta temperatura) de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Esta interacción está esquematizada en la Figura 5.7. Por lo observado, esto puede extenderse al caso de $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, ya que el agregado de Cr^{3+} favorecería el acoplamiento AFM de Tm^{3+} , apareciendo la magnetización reversa para $x \geq 0,3$. Como se puede observar en los recuadros de las Figuras 5.6.a y 5.6.b, T_{comp} depende de la composición. La variación de T_{comp} con x ya se ha detallado en la Figura 5.5.c. Los motivos por los cuales T_{comp} varía con la composición de esa forma no están completamente claros, pero una posible explicación debería contemplar el carácter local del campo magnético percibido por cationes Tm^{3+} con diferentes vecinos en la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, debido a su distribución aleatoria.

Para completar la caracterización magnética de las muestras, se realizaron mediciones de magnetización en función de H a 5 K, las cuales se muestran para algunos de los materiales en la Figura 5.8. Las respuestas no lineales son una combinación de la contribución WFM del orden AFM con *canting* de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ sumado al comportamiento PM de la subred del Tm^{3+} . La forma general de las curvas, así como los valores que se alcanzan a campos más altos, son casi idénticos entre las muestras, por lo que se asume que esto corresponde a la contribución PM de

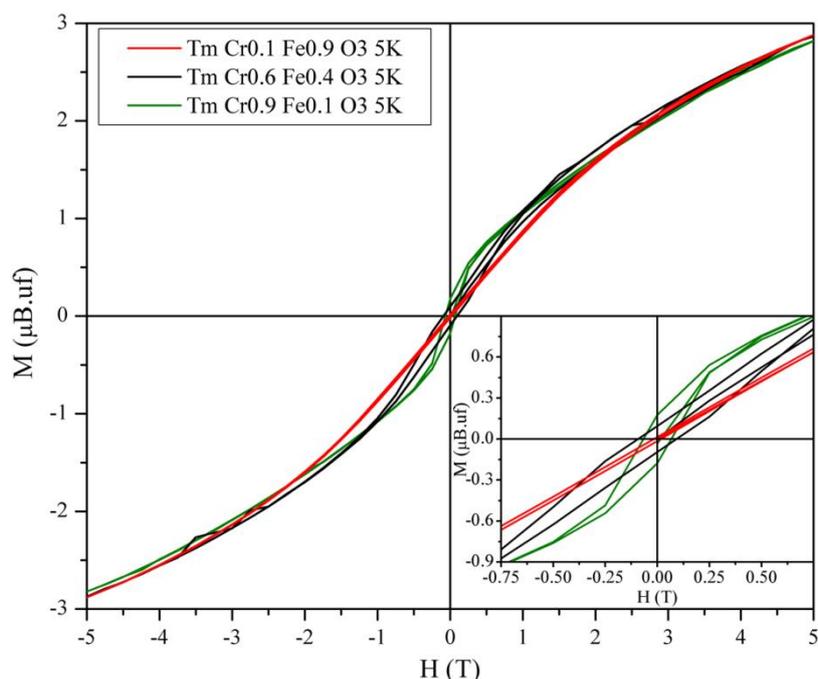


Figura 5.8 – Curvas de M en función de H para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,6$ y $0,9$). $T = 5$ K. El recuadro interno muestra una ampliación de la región de bajo campo magnético aplicado.

Tm^{3+} , que debería ser aproximadamente constante para todas las muestras. A campos bajos, sin embargo, es donde se observan las mayores diferencias. Por un lado, a mayores contenidos de Cr^{3+} , se observa cada vez mejor un pequeño ciclo de histéresis que correspondería a la contribución WFM. Esto parece influenciar de alguna manera a la subred de Tm^{3+} , ya que a campos aplicados bajos la curva de magnetización también se separa del comportamiento PM según la cantidad de Cr^{3+} , inclusive por fuera del ciclo de histéresis WFM. Esto es otro indicio más de que las interacciones entre la subred de Tm^{3+} y la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ son muy dependientes de la presencia y concentración de Cr^{3+} . Cabe destacar que en esta medición, la gran similitud en el comportamiento PM de Tm^{3+} a lo largo de la serie sugiere que no existe orden magnético de largo alcance en esta subred para ninguno de los miembros de la familia.

Caracterización de la estructura cristalina y magnética mediante

DNP

A fin de conseguir más información para interpretar los comportamientos magnéticos observados, se recurrió al uso de la DNP. Debido a la planificación que requieren los experimentos

de DNP, solamente se cuenta con datos para las muestras con mayor proporción de Fe^{3+} ($x = 0,4; 0,3; 0,2$ y $0,1$). Las otras perovskitas de la serie serán estudiadas en experimentos muy similares a los aquí descritos en diciembre de 2019 [206, 207].

En este caso se trabajó con dos instrumentos diferentes de DNP situados en el Institut Laue Langevin (ILL): D2B y D1B. En el instrumento D2B, optimizado para obtener patrones de difracción de alta resolución, los patrones se recolectaron a diferentes temperaturas para cada muestra. La longitud de onda elegida fue $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$, y se midió en el intervalo de 2θ entre $5,00^\circ$ y $159,95^\circ$ con un paso de $0,05^\circ$. En el difractómetro D1B, optimizado para mediciones con alto flujo de neutrones, se realizaron experimentos de DNP con temperatura variable, o termodifracción. Durante experimentos de este tipo se varía la temperatura con una rampa de enfriamiento o calentamiento y se toman patrones de difracción en intervalos regulares. En este caso se empleó una programación que resultó en la recolección de un patrón de DNP por cada 1 K. Sin embargo, estos patrones tienen una baja relación señal/ruido debido al corto tiempo de conteo, por lo que es necesario sumar varios de estos patrones para obtener uno de buena calidad para poder realizar un análisis Rietveld. La longitud de onda elegida fue $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, y se midió en el intervalo de 2θ entre $0,08^\circ$ a $128,8^\circ$ con un paso de $0,1^\circ$. Esta longitud de onda más larga es útil para estudiar estructuras magnéticas, ya que permite resolver mejor la región correspondiente a d_{hkl} grandes, donde son más importantes las contribuciones de la estructura magnética al patrón de difracción. Los datos obtenidos en ambos instrumentos se utilizaron para refinar las estructuras cristalina y magnética a cada temperatura, usando el análisis Rietveld [77] con asistencia del software FULLPROF [84, 85].

En la Figura 5.9 se indican las temperaturas de las diferentes mediciones en ambos equipos junto a las curvas de M/H en función de T para los compuestos estudiados por DNP. Las temperaturas fueron elegidas intentando obtener la mayor cantidad de información posible en el limitado tiempo de medición disponible. Esta información tenía que ser suficiente para caracterizar las transiciones que provocaban la caída en la magnetización, que se sospechaban eran debidas a reorientaciones de spin. Además, de ser posible, las mediciones a bajas temperaturas podrían ayudar a confirmar o verificar lo observado para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ respecto de la estructura magnética a baja temperatura de la subred de Tm^{3+} [57].

Un patrón de difracción para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ obtenido en el instrumento D2B a T_{ambiente} se muestra en la Figura 5.10 junto a su respectivo análisis Rietveld a modo de ejemplo. Resultados similares se obtuvieron para los otros materiales de la serie. Para esta muestra, la contribución magnética es muy importante inclusive a T_{ambiente} . Esto se debe a que la T_{NI} es mucho más alta que T_{ambiente} (muy probablemente cercana a los 600 K, en sintonía con los 630 K correspondientes a TmFeO_3 [146]). Esta estructura magnética se corresponde al ordenamiento \mathbf{G}_x (Γ_4).

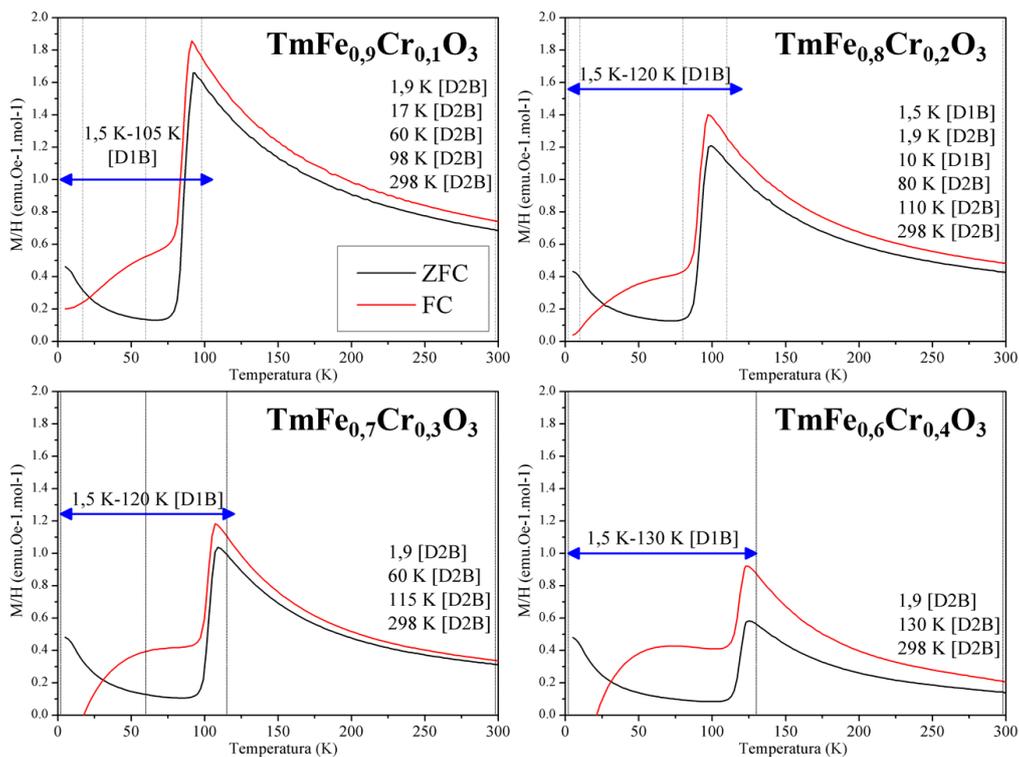


Figura 5.9 – Curvas de M/H en función de T en modos ZFC y FC para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$). Superpuestas se indican las temperaturas de los diferentes experimentos de DNP.

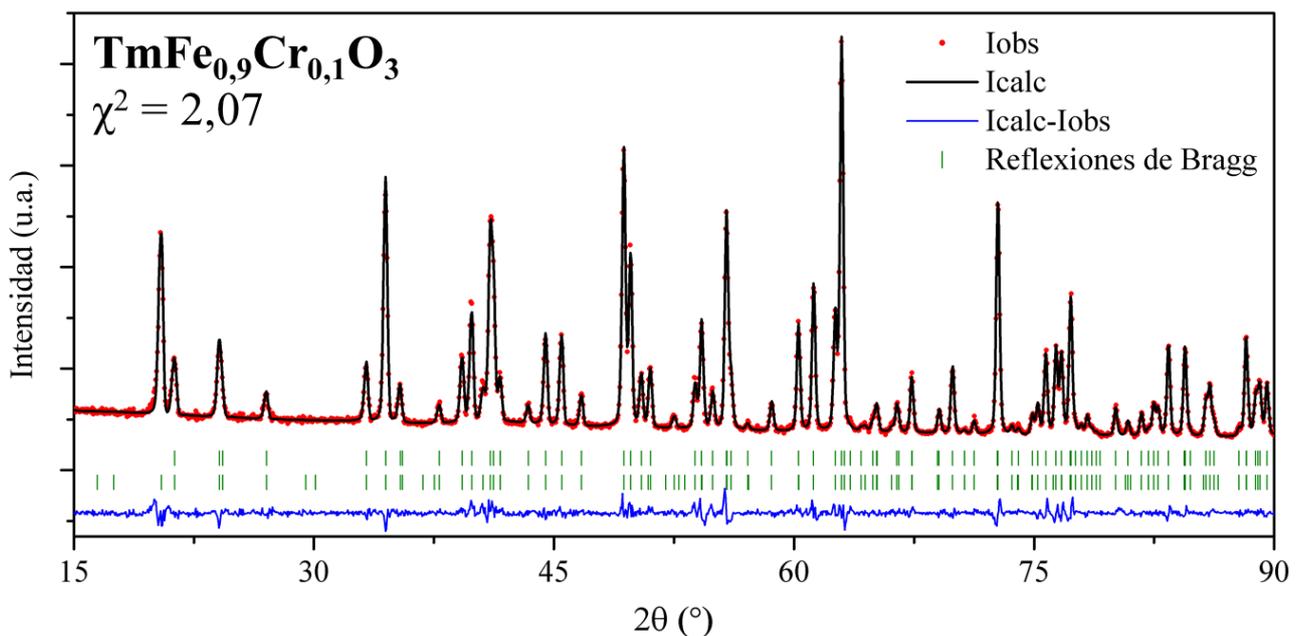


Figura 5.10 – Patrón de DNP obtenido en D2B a T_{ambiente} para $\text{TmFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ con su respectivo análisis Rietveld. $\lambda = \text{Cu } K\alpha_1 = 1,594 \text{ \AA}$. Reflexiones de Bragg indican contribuciones correspondientes a la estructura cristalina (arriba) y a la estructura magnética (abajo).

A partir del análisis Rietveld de los datos de DNP a temperatura ambiente para cada uno de los materiales sintetizados, se pudieron extraer diferentes parámetros estructurales. Estos parámetros, que incluyen parámetros de red y las posiciones ajustables de los iones se recopilan en la Tabla 5.1. También se pudo calcular cuál es la cantidad de Fe^{3+} y Cr^{3+} en el material sintetizado, y así obtener una fórmula química refinada, que también se incluye en la Tabla 5.1. La estequiometría es muy cercana a la deseada en todos los casos, validando el método de síntesis.

	$\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_3$
a (Å)	5,24305(2)	5,24004(3)	5,23672(3)	5,23287(3)
b (Å)	5,56442(3)	5,55665(4)	5,55075(4)	5,54470(3)
c (Å)	7,57172(3)	7,56350(4)	7,55552(4)	7,54762(4)
V (Å ³)	220,901(2)	220,227(2)	219,622(2)	218,992(2)
<u>Tm³⁺ - Sitio 4c</u>				
x	0,9805(3)	0,9809(3)	0,9813(3)	0,9814(3)
y	0,0698(2)	0,0701(2)	0,0697(2)	0,0692(2)
z	1/4	1/4	1/4	1/4
<u>Fe³⁺/Cr³⁺ - Sitio 4b</u>				
Ocupación Fe ³⁺ (%)	92,4(2)	77,8(4)	66,6(4)	58,8(4)
Ocupación Cr ³⁺ (%)	7,6(2)	22,2(4)	33,4(4)	41,2(4)
<u>O²⁻ - Sitio 4c</u>				
x	0,3845(3)	0,3849(3)	0,3860(3)	0,3865(3)
y	-0,0432(3)	-0,0429(3)	-0,0428(3)	-0,0420(2)
z	1/4	1/4	1/4	1/4
<u>O²⁻ - Sitio 8d</u>				
x	0,6906(2)	0,6908(2)	0,6910(2)	0,6910(2)
y	0,3052(2)	0,3047(2)	0,3045(2)	0,3042(2)
z	0,0587(1)	0,0586(1)	0,0585(1)	0,0584(1)
<u>Ángulos y distancias</u>				
M ³⁺ -O ²⁻ -M ³⁺ plano ab (°)	143,9(1)	144,0(1)	144,1(1)	144,2(1)
M ³⁺ -O ²⁻ -M ³⁺ c (°)	142,0(1)	142,1(1)	142,4(1)	142,6(1)
Distancia promedio M ³⁺ -O ²⁻ (Å)	2,008(1)	2,005(1)	2,002(1)	1,994(1)
<u>Figuras de mérito</u>				
R_p	3,19	3,15	3,22	2,91
R_{wp}	4,13	4,07	4,14	3,73
R_{exp}	2,87	2,75	2,80	2,81
χ^2	2,07	2,19	2,19	1,76
Fórmula refinada	$\text{TmFe}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,78}\text{Cr}_{0,22}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}\text{O}_3$	$\text{TmFe}_{0,59}\text{Cr}_{0,41}\text{O}_3$

Tabla 5.1 – Resumen de parámetros obtenidos por análisis Rietveld de datos de DNP para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ a temperatura ambiente. Datos incluyen parámetros de red (a , b , c , V), posiciones atómicas (x , y , z), y ocupación para el sitio 4b, lo que determina la fórmula refinada. Además se incluyen ángulos y distancias relevantes, y las correspondientes figuras de mérito. El número entre paréntesis indica la incerteza en la última cifra significativa.

Además, en los patrones de DNP tampoco se detecta la aparición de impurezas, como se había constatado por DRXP. Los cambios en ángulos y distancias de enlaces son muy pequeños, lo que se debe al pequeño cambio en los parámetros de red y las posiciones atómicas en un material respecto de otro. De todos modos, se puede observar la disminución de la distancia $M^{3+}-O^{2-}$ consistente con el reemplazo de Fe^{3+} por Cr^{3+} , de menor radio. Un análisis estructural más profundo podrá llevarse a cabo cuando se consigan datos de DNP para el resto de los materiales de la serie [207].

Estructuras magnéticas para $TmFe_{1-x}Cr_xO_3$

El principal objetivo de los experimentos de DNP fue obtener suficiente información para determinar las estructuras magnéticas de los compuestos de esta familia en función de la temperatura. Tanto durante el análisis Rietveld de estos datos de DNP como en la interpretación de los resultados se siguió utilizando la notación de Bertaut explicitada en el capítulo anterior, con idénticas consideraciones en cuanto a las posiciones de los cationes y sus ordenamientos magnéticos relativos [172]. Todas las estructuras observadas pueden ser definidas dentro de las representaciones irreducibles Γ_2 y Γ_4 , más particularmente haciendo uso de los vectores base G_z y G_x . Estas estructuras magnéticas, junto a una estructura mixta que aparece durante la RS, se muestran nuevamente en la Figura 5.11.

A continuación se exponen algunos de los resultados obtenidos durante el análisis de los datos de DNP, separados en dos partes. Primero se utilizaron los datos de alta resolución de D2B para determinar las fases magnéticas presentes por encima y por debajo de la transición magnética de

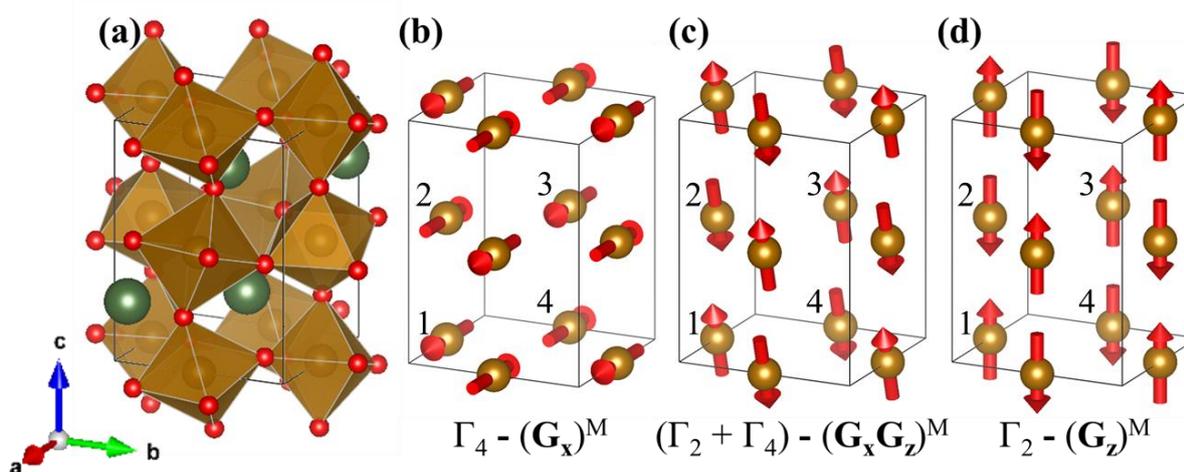


Figura 5.11 – a) Dibujo de una perovskita ortorrómbica RMO_3 . b) a d) Estructura magnética en la reorientación de spin de G_x a G_z . Solo se muestran los cationes de la subred Fe^{3+}/Cr^{3+} y sus respectivos momentos magnéticos. Los números indican el n de cada catión siguiendo la nomenclatura adoptada en el Capítulo 4.

RS, y luego se realizaron estudios de termodifracción en el instrumento de alta intensidad D1B en la región de la transición magnética para poder seguir a la estructura magnética a medida que se va modificando.

DNP de alta resolución en instrumento D2B – Identificación de fases magnéticas

Uno de los patrones de DNP obtenidos en este instrumento ya se ha mostrado en la Figura 5.10, para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ a T_{ambiente} . En la Figura 5.12 se muestran patrones de DNP para la misma muestra, pero a 98 K (Figura 5.12.a) y 60 K (Figura 5.12.b). La estructura magnética a 98 K se corresponde con un ordenamiento \mathbf{G}_x (Γ_4) para la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, mientras que a 60 K el ordenamiento coincide con una estructura \mathbf{G}_z (Γ_2). La principal diferencia entre los dos patrones de DNP está en la relación de intensidades en el primer par de picos a $2\theta \approx 20^\circ$. Este cambio es característico de este tipo de reorientación de spin \mathbf{G}_x - \mathbf{G}_z , como ya se ha mostrado en el capítulo 4.

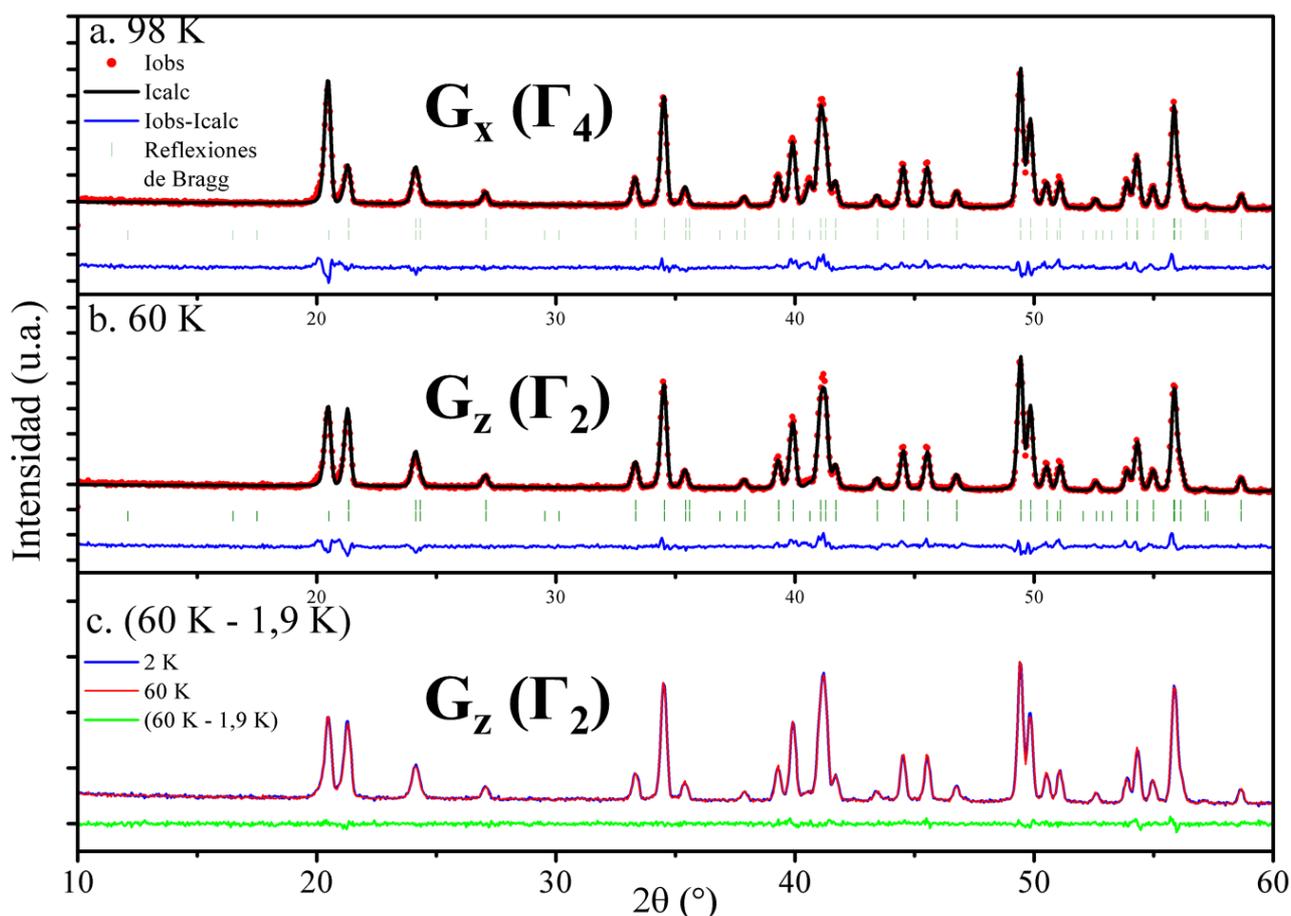


Figura 5.12 – Patrones de DNP obtenidos en D2B a diferentes temperaturas para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ con sus respectivos análisis Rietveld. $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$. **a)** 98 K, **b)** 60 K, **c)** Comparación y diferencia entre 60 K y 1,9 K. Las reflexiones de Bragg indican contribuciones correspondientes a la estructura cristalina (arriba) y a su estructura magnética (abajo).

En la Figura 5.12.c se incluyen los patrones de DNP tomados a 60 K y 1,9 K superpuestos. La coincidencia entre ellos es muy grande, siendo difícil diferenciar uno de otro. Para demostrar esta similitud se ha incluido en esta Figura a la diferencia entre estos patrones de difracción, calculada como $I_{obs}(60\text{ K}) - I_{obs}(1,9\text{ K})$. Esta diferencia, graficada en verde, es prácticamente plana, con algunas perturbaciones menores pero sin picos notorios. Esto marca a simple vista que no existen grandes cambios en la estructura magnética entre estas temperaturas, ya que esto provocaría la aparición de nuevos picos o cambios en las intensidades observadas. La enorme semejanza en el *background* también sugiere que no existe un orden magnético adicional. En DNP de materiales magnéticos, el *background* tiene una contribución adicional generada por los momentos paramagnéticos desordenados. Al no cambiar la intensidad ni la forma de esta línea de base, se puede asumir que esta contribución PM sigue siendo constante. Esto es un buen indicio para deducir que un orden de largo alcance en la subred de Tm^{3+} es poco probable. De todos modos, esta inspección es solo visual y debió ser corroborada por análisis Rietveld, donde se observa que efectivamente la estructura magnética a 1,9 K sigue siendo $\mathbf{G}_z (\Gamma_2)$ en la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ sin contribuciones adicionales de la subred de Tm^{3+} .

Con una lógica de trabajo similar, se procedió a analizar las estructuras magnéticas presentes en cada uno de los materiales a las temperaturas medidas. Los resultados de estos estudios se reflejan en la Figura 5.13, que es una versión actualizada de la Figura 5.9. En líneas generales, todas las estructuras magnéticas coinciden con lo supuesto hasta ahora. Entre T_{NI} y la temperatura del

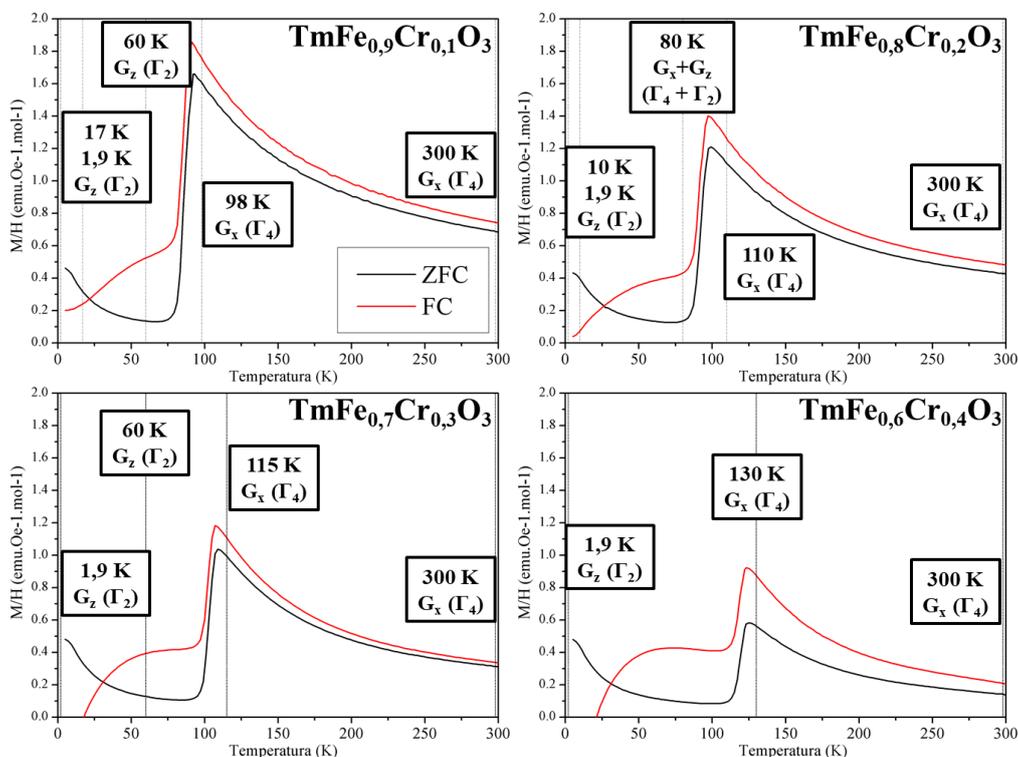


Figura 5.13 – Correlación entre estructuras magnéticas determinadas por análisis Rietveld de datos de DNP del instrumento D2B y curvas de M/H en función de T .

máximo en la magnetización (T_{RSI}) la estructura magnética de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ es \mathbf{G}_x (Γ_4), y por debajo de la transición es siempre \mathbf{G}_z (Γ_2). Esto indica que las interpretaciones sobre el comportamiento de las curvas M/H en función de T basadas en lo informado para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ son correctas [57]. En ninguno de los patrones de DNP de bajas temperaturas se detectaron indicios de un orden de largo alcance de Tm^{3+} , de manera similar a lo observado para $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$.

DNP de alta intensidad en instrumento D1B – Termodifracción

Los resultados obtenidos a partir del análisis de los datos de D2B indican que todas las transiciones magnéticas observadas en las curvas de M/H en función de T son reorientaciones de spin entre las estructuras \mathbf{G}_x (Γ_4) y \mathbf{G}_z (Γ_2). Este es el punto de partida para el análisis de los datos de D1B. Al utilizarse una λ más larga, se obtienen menos picos en el patrón de difracción, por lo que toda la información adicional que pueda recopilarse va a ayudar a mejorar el refinamiento estructural. Como ya se ha mencionado, durante el experimento de difracción en función de la temperatura se toman muchos patrones de difracción en intervalos regulares, que en este caso fueron de 1 K. De este modo, se pueden recopilar todos los patrones de DNP obtenidos mediante este método en un diagrama multidimensional, teniendo como ejes a 2θ , T e I_{obs} . La intensidad observada puede expresarse según una escala de colores (generando un diagrama bidimensional coloreado) o como un tercer eje (generando un diagrama tridimensional). Diferentes representaciones para los resultados de termodifracción de $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ se muestran en las Figuras 5.14.a, 5.14.b y 5.14.c.

En estas tres figuras se puede observar un cambio gradual en la intensidad de los dos primeros picos del patrón de DNP en función de la temperatura. Más específicamente, a medida que se aumenta la temperatura, aumenta la intensidad del primer pico y disminuye la del segundo. Se puede observar que esto es consistente con lo observado en $\text{TmFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ para 60 K y 98 K en la Figura 5.12. También se puede visualizar el cambio de intensidades al superponer múltiples patrones de DNP tomados a diferentes temperaturas (Figura 5.14.d). Lo que se está observando en el cambio en la relación de intensidades entre estos picos es una transición progresiva de RS de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, que pasa de un orden \mathbf{G}_x (Γ_4) a uno \mathbf{G}_z (Γ_2). Estas representaciones gráficas transmiten la idea del cambio de estructura magnética con mucha claridad, pero para obtener valores precisos se debe recurrir al análisis Rietveld de los patrones de DNP individuales.

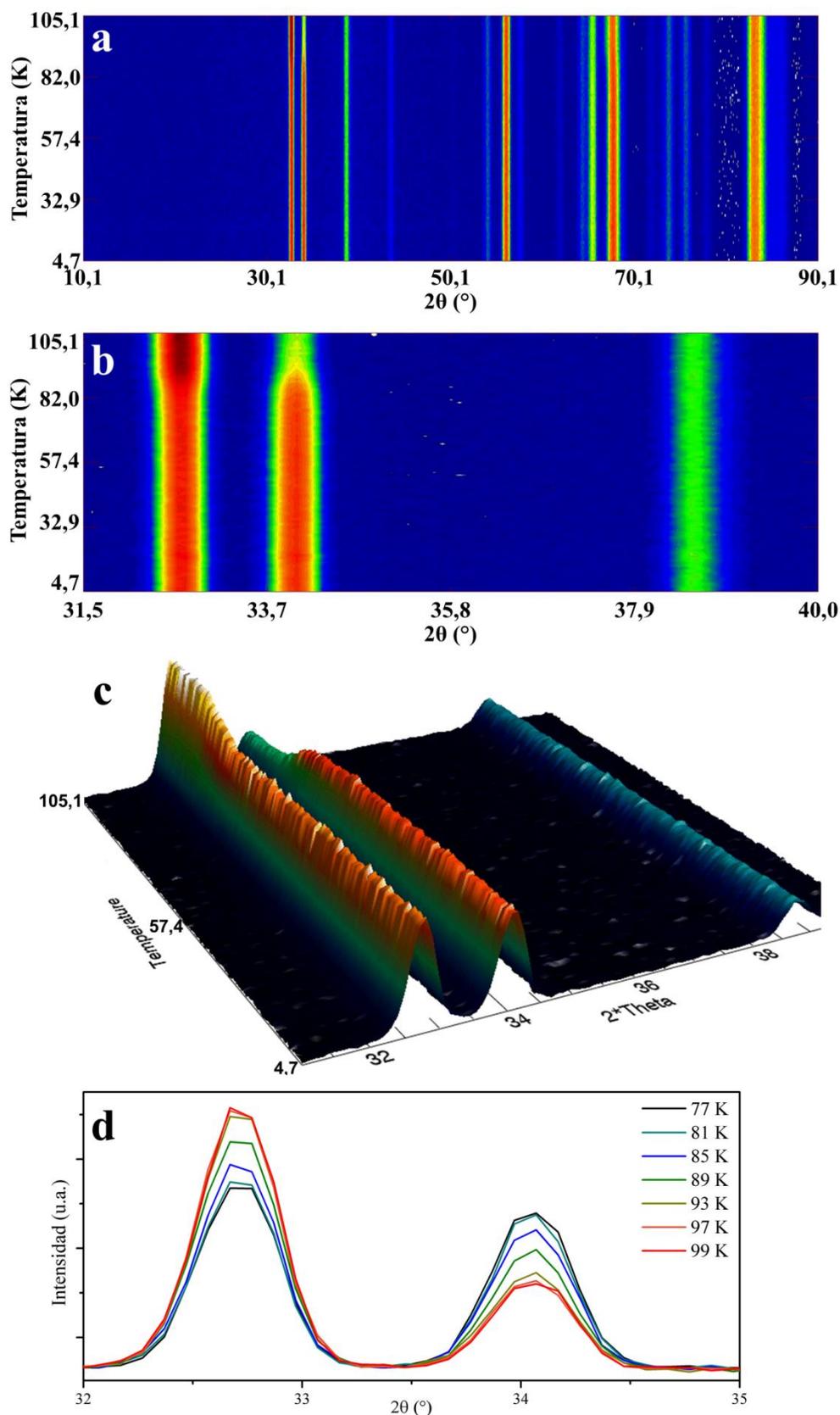


Figura 5.14 – Termodifracción de neutrones para $\text{TmFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ obtenida en instrumento D1B. **a)** Representación bidimensional. **b)** Región de bajo ángulo de (a), donde hay mayor contribución de la estructura magnética. **c)** Representación tridimensional con escala de colores del diagrama bidimensional de bajo ángulo. **d)** Reflexiones con mayor contribución magnética de patrones de DNP individuales a diferentes temperaturas.

A partir del análisis Rietveld de patrones de difracción se obtuvieron las componentes de momento magnético en cada una de las orientaciones. Este trabajo se realizó en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición observada en las curvas de M/H en función de T para todas las muestras medidas por DNP. Los resultados se muestran resumidos de forma esquemática en la Figura 5.15 para todas las perovskitas estudiadas por este método.

Todas las transiciones magnéticas observadas son RS progresivas de la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ entre \mathbf{G}_x (Γ_4) y \mathbf{G}_z (Γ_2), y en todos los casos coinciden la caída observada en la magnetización con el cambio de estructura magnética observado por DNP. Durante esta transición, la estructura

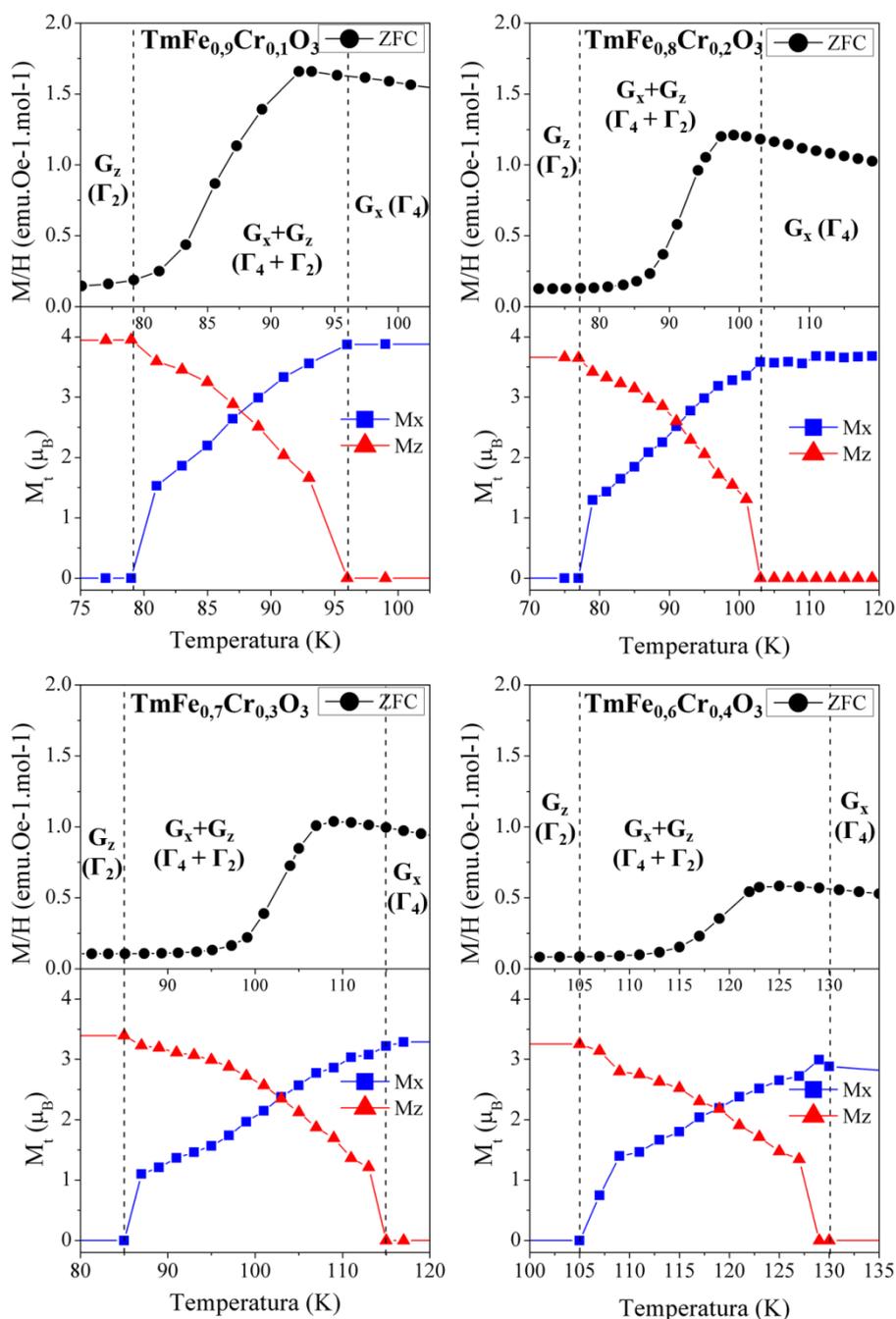


Figura 5.15 – Magnetización y componentes del momento magnético para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ con $n = 1$ obtenidas por DNP para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ y $0,4$).

magnética cuenta con ambas componentes de momento magnético, y el cambio se da de manera gradual, con excepción de un salto al comienzo. Este salto tiene su origen, principalmente, en las limitaciones de la DNP, que no permite determinar correctamente componentes pequeñas de los momentos magnéticos (por debajo de $0,5 \mu_B$). Sin embargo, también podría existir un salto al comienzo y al final de la transición de RS, posibilidad que se ha sugerido para la perovskita ErFeO_3 . En esta perovskita se ha observado una discontinuidad en el ángulo de la componente \mathbf{F} de la subred de Fe^{3+} al comienzo y al final de la transición de RS, posiblemente debido a una histéresis en la magnetización de algunos dominios dentro de la muestra [150]. En los diagramas de componentes de momento magnético se puede observar que a medida que aumenta x , el módulo del momento magnético refinado para el catión $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ es cada vez menor, lo que se debe al reemplazo de Fe^{3+} ($\mu_{eff} = 5,9 \mu_B$ en configuración de alto spin) por Cr^{3+} ($\mu_{eff} = 3,8 \mu_B$) [16].

La transición de reorientación de spin de la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ parece comenzar a una temperatura levemente más alta que la correspondiente al máximo de la magnetización en todos los casos. Debido a que la magnetización observada es una suma de las componentes WFM de la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ y la polarización inducida en la subred de Tm^{3+} [197], puede ser que la polarización del lantánido no cambie de eje del mismo modo que la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, dando la sensación de que la reorientación está desplazada en temperatura. Otra particularidad que comparten las muestras es que el cruce de las componentes de los momentos magnéticos parece coincidir con el punto de inflexión de la curva de magnetización. Esto podría estar relacionado con el mencionado cambio en la polarización del lantánido, que, si sigue siendo polarizado por el momento WFM, también deberá cambiar de dirección de polarización cuando la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ haya rotado su mayor componente WFM en otra dirección.

A pesar de que se realizaron diferentes mediciones a 1,9 K y 1,5 K para todos los materiales en ambos instrumentos, en ninguno de los casos se observó una contribución adicional a los patrones de DNP que sugiera la aparición de un orden de largo alcance en la subred de Tm^{3+} . Esto se contradice con lo informado para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$, donde se asignó un orden tipo $\mathbf{A}_x\mathbf{G}_y$ (Γ_8) a la subred de Tm^{3+} [57]. Nuevas mediciones y un cuidadoso análisis de los datos de DNP serán necesarios para poder definir entre ambas posibilidades.

Conclusiones

En este capítulo se han detallado los comportamientos magnéticos de toda la serie de perovskitas $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Se distinguen, en principio, dos regiones de composición que se comportan de formas diferentes. Por un lado, las muestras ricas en Fe^{3+} ($x < 0,7$) tienen un comportamiento similar a TmFeO_3 en líneas generales. La principal diferencia respecto a la ortoferrita es la aparición de magnetización reversa en las curvas de magnetización en modo FC, que puede surgir producto de un cambio en la interacción entre Tm^{3+} y la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ por la incorporación de Cr^{3+} . En esta región de composiciones es donde se pudo constatar, al menos en parte, la coincidencia entre la abrupta caída de la magnetización con la transición de reorientación de spin mediante mediciones de DNP.

Por otro lado, las muestras más ricas en Cr^{3+} ($x > 0,7$) tienen un comportamiento diferente tanto en modo FC como en modo ZFC. En modo ZFC no muestran transiciones de RS, y es probable que la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ se ordene en una estructura \mathbf{G}_x (Γ_2) inmediatamente por debajo de T_{NI} como ocurre en TmCrO_3 [149]. Las curvas en modo FC también son muy similares a las observadas en la ortocromita, con temperaturas de compensación muy cercanas [200]. La diferencia entre ambos grupos de composiciones también se ha constatado por mediciones de $M(H)$ a 5 K. Todas las muestras comparten el comportamiento PM de los cationes Tm^{3+} , pero se diferencian en sus ciclos de histéresis a campos bajos, donde se ve reflejado el ordenamiento WFM y su posible interacción con Tm^{3+} . Finalmente, existe una muestra “frontera” entre los dos comportamientos: $\text{TmFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ se comporta como las muestras con mayor cantidad de Fe^{3+} en el modo ZFC, pero como las muestras ricas en Cr^{3+} en el modo FC. Sin dudas, esta es una de las muestras más interesantes para analizar en futuros estudios de DNP.

Se observaron variaciones en las temperaturas características del orden magnético (T_{NI} , T_{RSI} y T_{comp}) en función de la composición de las muestras. Si bien no todos los cambios pudieron explicarse con el mismo nivel de detalle, queda claro que la alteración de la proporción entre los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} permite sintonizar múltiples comportamientos en las muestras, lo que sienta un sólido precedente para el diseño de nuevos materiales.

Después de un detallado análisis de los datos de DNP, y estableciendo sus paralelismos con lo observado en las curvas de magnetización, se ha logrado caracterizar todas las transiciones de RS para la región de $x < 0,5$. La transición observada en la subred $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, que pasa de un orden \mathbf{G}_x (Γ_4) a uno \mathbf{G}_z (Γ_2) ya se había informado para $\text{TmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ [57]. El tipo de RS se conserva con el

cambio en composición, pero ocurre a distintas temperaturas. Además de confirmar las posibilidades de sintonización de propiedades magnéticas, esto también sirve como punto de referencia sobre la enorme utilidad de la técnica de DNP en la interpretación de las propiedades magnéticas de los materiales.

Además de las conclusiones que se han explicitado, el estudio realizado hasta aquí deja planteados algunos interrogantes. En primer lugar, es necesario completar la caracterización mediante DNP del resto de las perovskitas de la serie para poder tener un panorama completo sobre las diferentes estructuras e interacciones magnéticas presentes. Estos experimentos serán realizados durante diciembre de 2019 en el ILL [207]. También resultarían de utilidad estudios adicionales sobre las propiedades magnéticas, como mediciones de $M/H(T)$ en modo FC con diferentes valores de campo aplicado en el enfriamiento para poder estimar las fuerzas relativas de las interacciones presentes, y así poder dilucidar cuales son las contribuciones de la polarización del catión Tm^{3+} .

En resumen, se ha logrado una buena comprensión preliminar de algunos de los fenómenos que controlan el comportamiento magnético en esta serie de perovskitas. Esta comprensión sirve, a su vez, como punto de partida para múltiples caminos de investigación para obtener más datos sobre las posibilidades de sintonización en función de la estequiometría de estas perovskitas.

Capítulo 6

Perovskitas $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,3 \leq x \leq 0,5$)

En este capítulo se estudia otra posible vía para la sintonización de las propiedades de los óxidos con estructura de perovskita. Después de analizar los efectos producidos por la identidad del catión R^{3+} y por las variaciones en la proporción entre cationes M^{3+} diferentes, se propone evaluar el efecto de la combinación de diferentes cationes R^{3+} en las propiedades magnéticas. Se sintetizaron las perovskitas de la serie $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,3 < x < 0,5$). La caracterización se realizó mediante difracción de rayos X de polvos, difracción de neutrones de polvos y mediciones de magnetización. En particular, se buscó obtener un material con una transición de reorientación de spin en cercanías de temperatura ambiente, lo que se logró para la perovskita $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$.

Introducción y antecedentes

En el Capítulo 5, se exploró una posible dimensión de la sintonización de propiedades magnéticas a través de modificaciones en la estequiometría del sistema, particularmente mediante la alteración de la proporción entre cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} que ocupan el sitio B de la perovskita. En este capítulo se intentaron modificar las propiedades a través de cambios en la composición del sitio A de una ortoferritas. Esto implica remplazar un catión lantánido R^{3+} por otro, por lo que las elecciones de cationes posibles son un poco más amplias debido a su variedad. La elección deberá estar fundamentada, además, en los posibles resultados a observar en el producto sintetizado.

Entre los posibles candidatos como catión R^{3+} , llama particularmente la atención el samario (Sm). La ortoferrita de samario (SmFeO_3) tiene una T_{NI} del orden de 680 K, entre las más altas para las ortoferritas. Por debajo de esa temperatura, la subred de Fe^{3+} se ordena en una configuración \mathbf{G}_x (Γ_4), como es habitual para las ortoferritas. Lo que destaca a SmFeO_3 es su temperatura de reorientación de spin (RS) de \mathbf{G}_x (Γ_4) a \mathbf{G}_z (Γ_2), que comienza entre 450 K y 480 K, muy por encima de temperatura ambiente [148, 208]. Sm es el único lantánido con esta propiedad: todas las

demás transiciones de RS de la serie ocurren por debajo de 150 K. Esto sugiere que puede ser posible sintonizar la RS de esta ortoferrita a temperaturas cercanas a ambiente mediante modificaciones en la proporción entre Sm^{3+} y otro catión R^{3+} , lo que sería de interés tecnológico, ya que abriría la puerta a aplicaciones en dispositivos. Por ejemplo, las transiciones de RS se han sugerido como mecanismo para almacenamiento de información en memorias asistidas por temperatura [209, 210]. Esta modificación en la temperatura de RS también representaría oportunidades de interés científico, ya que permite realizar experimentos sobre el material en el estado de transición entre \mathbf{G}_x (Γ_4) y \mathbf{G}_z (Γ_2) sin necesidad de controlar la temperatura.

La sintonización de las transiciones magnéticas mediante mezclas catiónicas en el sitio A de la ortoferrita de samario ya se ha ensayado. Se han estudiado sustituciones con Pr^{3+} [211], Gd^{3+} [212], Tb^{3+} [213], Dy^{3+} [174, 214], Er^{3+} [209, 215] e Y^{3+} [148]. Todos estos informes coinciden en que la incorporación de un catión R^{3+} produce una disminución de la temperatura de RS respecto a SmFeO_3 . Esto ocurre de manera aproximadamente lineal, aunque la tendencia de esta variación muestra una débil dependencia con la identidad de R^{3+} [212-214]. Por este motivo, la proporción exacta de Sm^{3+} y R^{3+} que produzca una transición de RS a T_{ambiente} dependerá de cuál sea R^{3+} . Por ejemplo, tanto $\text{Sm}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{FeO}_3$ [148] como $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$ [213] tienen su T_{RS} a T_{ambiente} . Curiosamente, la tendencia no parece depender directamente de las propiedades magnéticas de R^{3+} , ya que la sintonización de la temperatura de RS puede lograrse por la sustitución con Y^{3+} , un catión no magnético [148]. Esto sugiere que la disminución de la temperatura de RS se debe principalmente a un debilitamiento de las interacciones de intercambio entre Fe^{3+} y Sm^{3+} en el material por un efecto de dilución [211, 212].

Se sabe también que Sm^{3+} se orienta de forma antiparalela (AFM) respecto a la resultante WFM de la subred de Fe^{3+} , por lo que se produce una compensación de los momentos magnéticos de ambas subredes [208]. La introducción de otro catión lantánido puede modificar la temperatura a la que ocurre esta compensación, como se ha observado en $\text{Sm}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{FeO}_3$ [164] y $\text{Sm}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ [211]. Por este motivo, puede resultar de interés intentar la sustitución de Sm^{3+} con tulio (Tm^{3+}), catión que en algunas circunstancias también puede polarizarse según el momento WFM de la subred de metales de transición [197]. Esto podría permitir la aparición de compensaciones más complejas que las observadas en SmFeO_3 o TmFeO_3 , además de producir el efecto deseado de reducir la temperatura de RS. Como se ha expuesto en el Capítulo 5, TmFeO_3 presenta su propia RS en la subred de Fe^{3+} de \mathbf{G}_x (Γ_4) a \mathbf{G}_z (Γ_2) entre 82 K y 92 K [202]. Además se sabe que este material no manifiesta magnetización reversa [201].

Al contar con información sobre las propiedades de cada ortoferrita, y teniendo en cuenta las diferentes tendencias informadas en el cambio de T_{RS} en $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, se procedió a diseñar

materiales $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ con valores apropiados de x que pudieran generar un material que posea su transición de RS a temperatura ambiente. Para esta finalidad, se exploraron las estequiometrías con $x = 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ y $0,50$, cuyos resultados se discuten en las siguientes secciones.

Síntesis e identificación de fases

Las muestras de $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ y $0,50$) se prepararon mediante el método sol-gel descrito en el Capítulo 2. Los precursores obtenidos fueron posteriormente compactados en forma de pastilla y se trataron en atmósfera de aire a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$. En este caso, partir de una solución también resulta de gran utilidad ya que permite favorecer una distribución aleatoria de los cationes Sm^{3+} y Tm^{3+} . Los reactivos utilizados consistieron en cantidades estequiométricas de Sm_2O_3 (99.9+%, STREM), Tm_2O_3 (99.9+%, STREM) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico, Merck). Para una muestra de $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ especialmente preparada para experimentos de DNP se utilizó $^{152}\text{Sm}_2\text{O}_3$ obtenido gracias a una colaboración con la Dra. Christine Martin del Laboratoire CRISMAT de Caen, Francia.

Se obtuvieron patrones de DRXP en un equipo “PANalytical X’Pert Pro” perteneciente al INFIQC, equipado con una lámpara de Cu. Todos los patrones se obtuvieron a temperatura ambiente. Un patrón de DRXP para $\text{Sm}_{0,65}\text{Tm}_{0,35}\text{FeO}_3$ con su correspondiente análisis Rietveld se muestra a modo de ejemplo en la Figura 6.1. Los patrones de DRXP obtenidos son consistentes con estructuras de tipo perovskita ortorrómbica. Se pudo constatar que todas las muestras pertenecían al grupo espacial $Pbnm$. Los materiales se obtuvieron con un 100% de pureza en todos los casos. En ninguna muestra se observaron picos adicionales que sugiriesen la formación de superestructuras o algún orden diferente al contemplado en el modelo asumido.

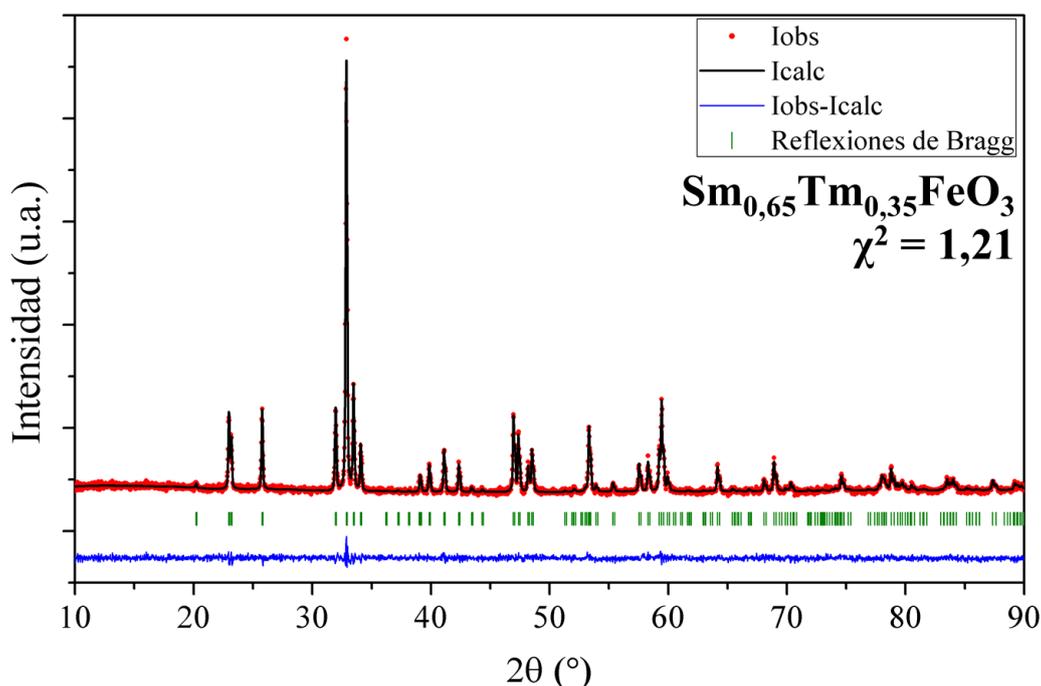


Figura 6.1 – Patrón de DRXP para $\text{Sm}_{0,65}\text{Tm}_{0,35}\text{FeO}_3$ con su respectivo análisis Rietveld. $\lambda = \text{Co } K\alpha$. Reflexiones de Bragg corresponden al material sintetizado.

Caracterización estructural mediante DRXP

Para realizar la caracterización de la estructura cristalina, se analizaron los datos de DRXP mediante el método de Rietveld [77] empleando el software FULLPROF [84, 85]. El modelo estructural empleado es idéntico al utilizado para las demás perovskitas estudiadas en capítulos anteriores: Grupo espacial $Pbnm$, cationes R^{3+} aleatoriamente distribuidos en sitio $4c$ ($x, y, 1/4$), catión Fe^{3+} en sitio $4b$ ($1/2, 0, 0$), y aniones O^{2-} en sitios $4c$ ($x, y, 1/4$) y $8d$ (x, y, z).

Los parámetros de red obtenidos a través del análisis Rietveld de los patrones de DRXP se recopilan en la Tabla 6.1, en función del valor de x . Se observa una disminución sostenida de los parámetros de red a medida que aumenta x , es decir, cuando el contenido de Tm^{3+} es más alto. Esto puede explicarse considerando los radios iónicos ($1,132 \text{ \AA}$ para Sm^{3+} y $1,052 \text{ \AA}$ para Tm^{3+} , ambos para coordinación nueve [132]). En las ortoferritas se ha observado que al disminuir el radio de R^{3+} disminuyen los parámetros de red, lo que es acompañado por una mayor rotación de los octaedros, que giran para compensar la disminución de la distancia $\text{R}^{3+}\text{-O}^{2-}$ [216]. Este último cambio en la estructura no podrá constatar en este estudio, ya que requeriría datos de DNP de toda la serie para poder determinar las posiciones de los aniones óxido. Sin embargo, la tendencia en los parámetros de red coincide con estas observaciones (Tabla 6.1). Además, variaciones muy similares de los parámetros de red se han informado para la serie $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ [214].

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
Sm_{0,70}Tm_{0,30}FeO₃	5,3610(2)	5,5984(2)	7,6799(3)	230,50(2)
Sm_{0,65}Tm_{0,35}FeO₃	5,3500(2)	5,5951(2)	7,6693(3)	229,57(2)
Sm_{0,60}Tm_{0,40}FeO₃	5,3411(2)	5,5888(2)	7,6605(3)	228,67(1)
Sm_{0,55}Tm_{0,45}FeO₃	5,3327(1)	5,5897(1)	7,6536(2)	228,138(8)
Sm_{0,50}Tm_{0,50}FeO₃	5,32603(5)	5,58948(5)	7,64873(7)	227,701(4)

Tabla 6.1 – Resumen de parámetros de celda para Sm_{1-x}Tm_xFeO₃. Valores obtenidos por análisis Rietveld de datos de DRXP. El número entre paréntesis indica el error en la última cifra significativa.

Propiedades magnéticas

Las mediciones de magnetización son la primera herramienta para evaluar si las propiedades magnéticas han variado con la proporción de cationes R³⁺ según lo esperado. Para poder observar los resultados del intento de sintonización se recurrió a mediciones de magnetización en función de T , en modos ZFC y FC entre 5 K y 400 K. Estas mediciones se llevaron a cabo en un equipo tipo SQUID en colaboración con la Dra. Christine Martin, del Laboratoire CRISMAT en Caen, Francia.

En la Figura 6.2 se incluyen las curvas de magnetización en función de temperatura para las muestras con $x = 0,30; 0,35; 0,40$ y $0,45$. En estas curvas se ha agregado una línea punteada a temperatura ambiente, para poder visualizar el cambio en la posición de las transiciones magnéticas en función de la composición. En función de lo observado para TmFe_{1-x}Cr_xO₃ en el capítulo anterior, en principio es razonable asumir que la secuencia de máximo local en la magnetización seguido de una caída puede ser asociada con una transición de RS. Esta transición magnética cambia de temperatura en función de la composición del material. La posición del máximo va desplazándose a temperaturas más altas a mayor contenido de Sm³⁺, lo que coincide con lo informado en literatura para sistemas similares [213]. Este es un muy buen indicio de que la sintonización mediante la sustitución de Sm³⁺ por Tm³⁺ puede lograrse según lo planteado durante el diseño de estos materiales. De hecho, para Sm_{0,65}Tm_{0,35}FeO₃ el máximo que antecede a la transición está prácticamente a temperatura ambiente, mientras que en Sm_{0,70}Tm_{0,30}FeO₃ el sistema está en el punto de inflexión de la transición a esa temperatura.

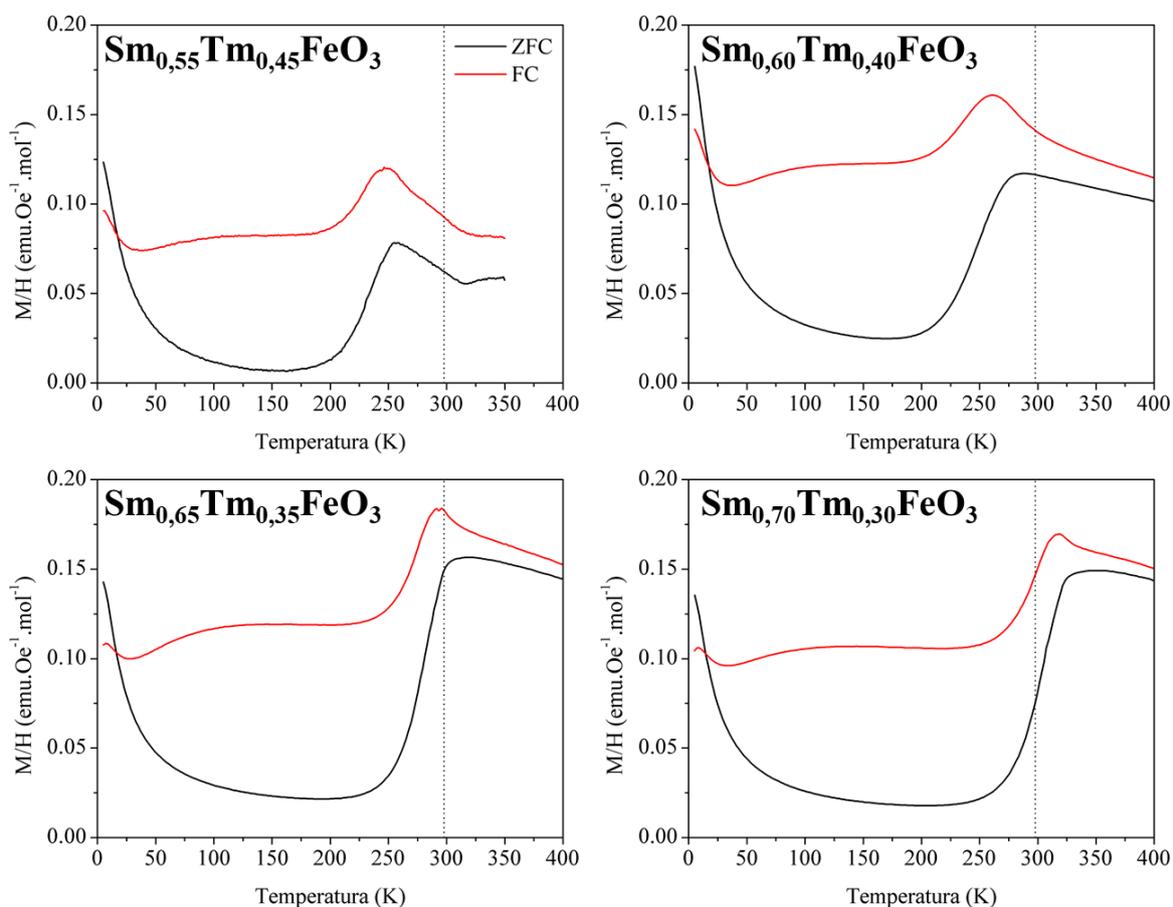


Figura 6.2 – Curvas de M/H en función de T en modo ZFC y FC para $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,45$). $H = 100$ Oe. La línea punteada indica $T_{\text{ambiente}} = 298$ K.

En la Figura 6.2 también se incluyen las mediciones de magnetización en modo FC. Si bien en esta modalidad no se observa el fenómeno de magnetización negativa, sí existen indicios de interacciones complejas entre las subredes. Se observan algunas oscilaciones que sugieren competencia entre diferentes momentos magnéticos o fenómenos parecidos a una compensación. Cabe destacar que se ha informado que tanto Sm^{3+} como Tm^{3+} pueden ser polarizados por el momento WFM resultante de la subred de Fe^{3+} , lo que puede dar lugar a diferentes interacciones similares a la compensación entre las diferentes subredes. A fin de obtener mayor información al respecto sería necesario repetir los experimentos en modo FC a diferentes valores de H , para poder ponderar la intensidad de las diferentes interacciones magnéticas.

Para obtener información adicional que permita caracterizar las fases magnéticas antes y después de la transición, se llevaron a cabo mediciones de M en función de H a diferentes T constantes, entre -5 T y $+5$ T. Se eligió la muestra $\text{Sm}_{0,60}\text{Tm}_{0,40}\text{FeO}_3$, y se midió la magnetización en función de H a 285 K (temperatura del máximo previo a la transición), 170 K (mínimo en la curva de $M/H(T)$ en modo ZFC por debajo de la transición) y a 5 K. Estos resultados se muestran en la Figura 6.3. Para las mediciones realizadas por encima y por debajo de la temperatura de transición magnética se observan pequeños ciclos de histéresis, que se corresponden con

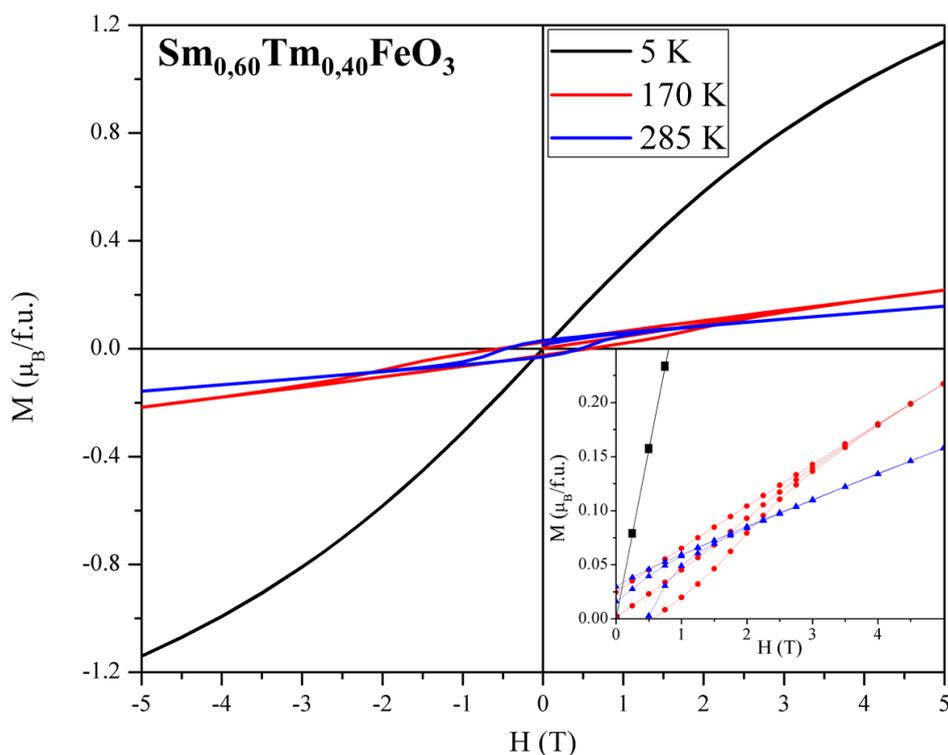


Figura 6.3 – Curvas de M en función de H para $\text{Sm}_{0,60}\text{Tm}_{0,40}\text{FeO}_3$ a 5 K, 170 K y 285 K. El recuadro interno muestra una ampliación de la región de baja magnetización, donde se pueden observar los ciclos de histéresis más pequeños con mayor detalle.

ordenamientos de tipo WFM. Esto sugiere estructuras magnéticas en la subred de Fe^{3+} de tipo \mathbf{G}_x (Γ_4) y \mathbf{G}_z (Γ_2) respectivamente, que permiten una componente \mathbf{F} debido al *canting* de los momentos magnéticos. A 5 K, por otro lado, se observa un comportamiento más parecido al de un PM. El aumento en la pendiente respecto a mediciones a mayores temperaturas se debe a que a bajas temperaturas son mayores las contribuciones a la magnetización por parte de los momentos magnéticos de los lantánidos.

Caracterización de la estructura magnética mediante DNP

Hasta ahora, la difracción de neutrones ha sido el complemento ideal para dar contexto a las propiedades magnéticas observadas en las muestras con estructura de tipo perovskita. Sin embargo, el estudio de las perovskitas $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ mediante técnicas de DNP encuentra un gran obstáculo en la gran sección eficaz de absorción de neutrones del samario natural, de 5922 ± 56 barns [171]. En comparación, el disprosio (Dy) natural, considerado un absorbente fuerte, tiene una sección eficaz de absorción de 994 ± 13 barns [171], por lo que no sorprende que sea extremadamente

complejo realizar mediciones de DNP con muestras que contengan samario natural. Existen dos alternativas para poder sortear estas dificultades. Una posibilidad es realizar experimentos de DNP con neutrones de energías altas (“*hot neutrons*”), ya que las secciones eficaces citadas se corresponden con neutrones térmicos. Estos experimentos deben realizarse en instrumentos de difracción especiales optimizados para trabajar con longitudes de onda cortas y energías altas, como por ejemplo el difractómetro D4 del Institut Laue Langevin [217]. La otra alternativa es utilizar un isótopo del samario menos absorbente, como por ejemplo samario-152, que cuenta con una sección eficaz de absorción de 206 ± 6 barns [171]. La utilización de isótopos tiene la ventaja de que los experimentos se pueden llevar a cabo en cualquier instrumento de difracción de neutrones. Esta fue la alternativa escogida para los experimentos de DNP de $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$, pero debido a la escasa disponibilidad de este isótopo, se pudo trabajar solamente una de las composiciones estudiadas. Se eligió el material de fórmula $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$, debido a que a temperatura ambiente se encuentra en el punto de inflexión de la transición magnética.

Para la caracterización por DNP de $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ se tuvo acceso al instrumento de alta intensidad D1B del Institut Laue Langevin [218]. Se realizaron mediciones a temperatura constante y experimentos de termodifracción. Los experimentos a temperatura constante se emplearon para determinar las estructuras magnéticas en zonas alejadas de las transiciones magnéticas. En la Figura 6.4 se muestra un patrón de DNP recolectado a 1,5 K a modo de ejemplo. La estructura magnética refinada a esta temperatura corresponde a una configuración \mathbf{G}_z (Γ_2) y no se observan indicios de un

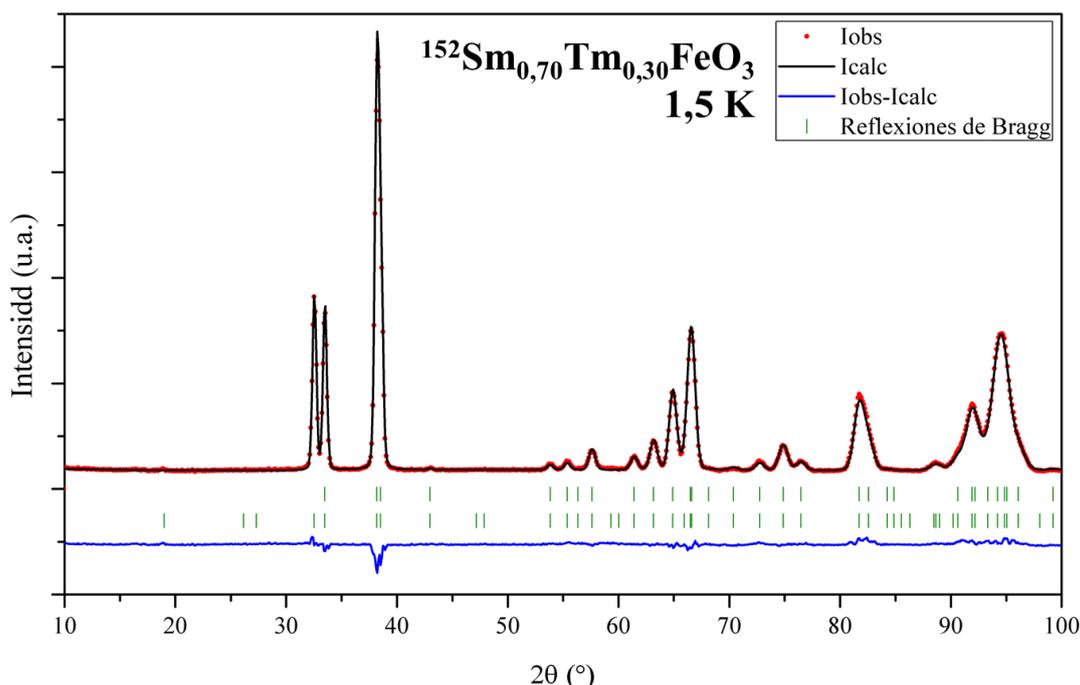


Figura 6.4 – Patrón de DNP tomado en el instrumento D1B a 1,5K para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,40}\text{FeO}_3$ con su respectivo análisis Rietveld. $\lambda = 2,52$ Å. La primera fila de reflexiones de Bragg corresponden al material sintetizado, segunda fila corresponde a su estructura magnética.

posible ordenamiento de la subred de $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. De cierto modo, esto es esperable, ya que las interacciones entre cationes R^{3+} son débiles en general, y ninguno de los dos lantánidos presentes en esta perovskita presenta orden de largo alcance en sus correspondientes ortoferritas [148]. También se tomaron patrones de DNP a 350 K y 450 K. En ambos se observó una configuración \mathbf{G}_x (Γ_4) en la subred de Fe^{3+} .

Ya que D1B es un difractómetro de alta intensidad, fue posible tomar mediciones en función de la temperatura en la región de la transición magnética. Dos vistas esquemáticas de los resultados de esta termodifracción se incluyen en la Figura 6.5. En esta Figura se hace evidente el cambio en la relación de intensidades de los dos picos alrededor de $2\theta \approx 33^\circ$, de manera muy similar a lo observado en el Capítulo 5 para $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Este tipo de cambio se ha asignado a la RS de la subred del metal de transición. A partir de la integración de los datos de termodifracción en patrones de difracción individuales, se pudieron refinar las componentes del momento magnético de

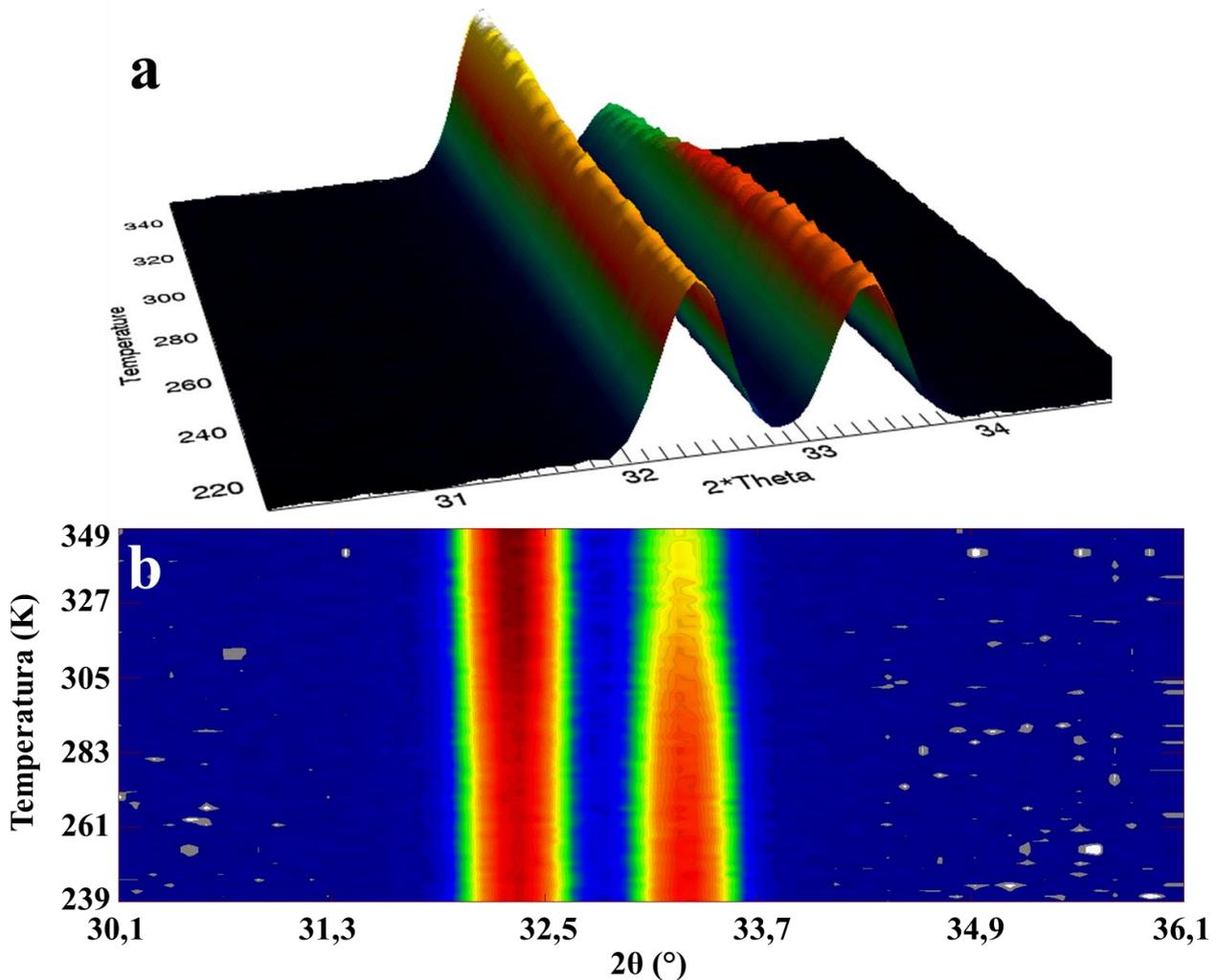


Figura 6.5 – Termodifracción de neutrones obtenida en el instrumento D1B para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,40}\text{FeO}_3$. $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. **a)** Representación tridimensional y **b)** representación bidimensional de los dos picos a menor ángulo, con mayor contribución de la estructura magnética.

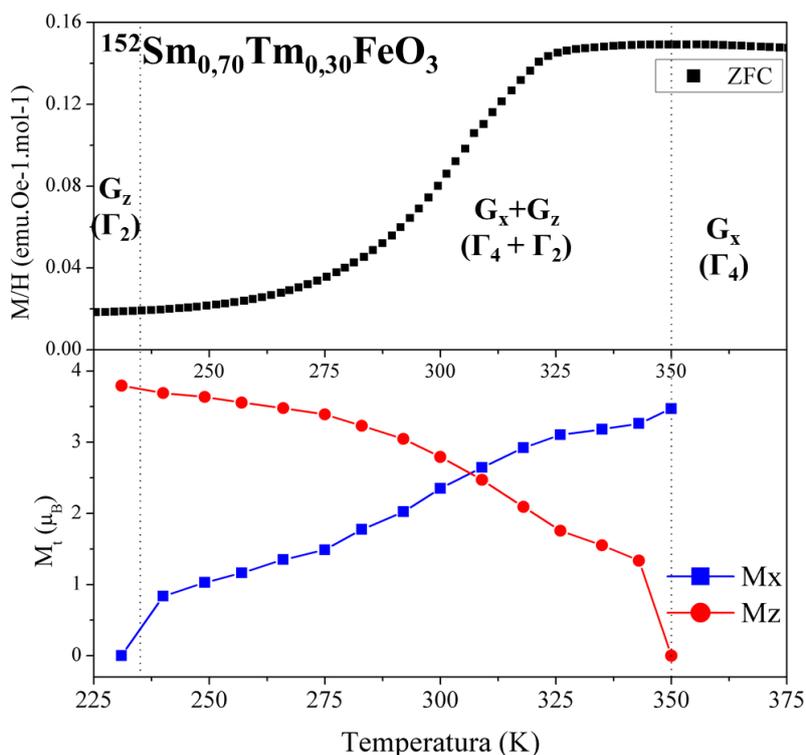


Figura 6.6 – Magnetización y componentes del momento magnético del catión Fe^{3+} con $n = 1$ obtenidas por análisis Rietveld de los datos de DNP para $^{152}\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ en función de T .

Fe^{3+} mediante análisis Rietveld (Figura 6.6).

Tal como se había propuesto en la interpretación de los datos de magnetización y la inspección visual de los datos de termodifracción, la caída en la curva de $M/H(T)$ está asociada a una transición de RS de \mathbf{G}_x (Γ_4) a \mathbf{G}_z (Γ_2) en la subred de Fe^{3+} . La reorientación comienza antes de que se manifieste la caída abrupta, de modo similar a lo que sucedía en $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. El punto de inflexión de la transición magnética, a temperatura muy cercana a ambiente, coincide con la región de temperatura donde las componentes del momento magnético de Fe^{3+} se igualan durante la rotación. Además, la reorientación se extiende a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, con más de 100 K de diferencia entre el comienzo y el final de la transición. Un ensanchamiento similar de la región de RS se ha observado para composiciones intermedias en la serie $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$, particularmente para $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$ [213]. Esto es inusual, ya que la mayoría de las transiciones de RS informadas en ortoferritas ocurren en menos intervalos de 50 K de diferencia entre inicio y fin [148]. Tampoco se han observado transiciones en intervalos mayores a 50 K en ortocromitas similares [149]. Sin embargo, lo observado por DNP coincide con las mediciones de magnetización para $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$, en donde la RS se manifiesta con un cambio gradual que cubre unos 120 K entre el máximo y mínimo de magnetización.

Las transiciones de RS son causadas por el campo efectivo que se produce sobre los cationes Fe^{3+} por sus interacciones de intercambio anisotrópicas con la subred $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Las temperaturas

a las que comienzan y terminan estas transiciones están determinadas por la competencia entre las distintas interacciones y sus coeficientes de anisotropía [174]. Como ya se ha mencionado, SmFeO_3 y TmFeO_3 tienen temperaturas de RS muy diferentes, por lo que es probable que sus respectivas interacciones de intercambio anisotrópicas con Fe^{3+} también lo sean. Esto significa que los cationes Fe^{3+} en $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$ serán sujetos de dos interacciones diferentes. Esto podría generar una competencia entre ambas y ensanchar la región de transición. Para confirmar esta explicación sería necesario caracterizar de manera precisa las RS para otros valores de x , así como también conseguir una idea detallada de los comportamientos de Sm^{3+} y Tm^{3+} en el sistema a cada temperatura.

Conclusiones

En este capítulo se evaluó la posibilidad de sintonizar las propiedades magnéticas de una ortoferrita mediante una sustitución de un catión R^{3+} por otro. En particular, se trabajó sobre SmFeO_3 con la finalidad de obtener un material que posea su temperatura de reorientación de spin en las cercanías de temperatura ambiente. Este objetivo pudo lograrse mediante el reemplazo de Sm^{3+} por Tm^{3+} . La estequiometría para la cual se cumple esa condición es $\text{Sm}_{0,70}\text{Tm}_{0,30}\text{FeO}_3$.

En las medidas de magnetización en modo FC aparecen algunos comportamientos que se asemejan a fenómenos de compensación, lo que sugiere que la existencia de una interacción compleja entre las diferentes subredes de momentos magnéticos presentes en el material. Estos fenómenos cambian según el valor de x , por lo que para poder explicarlos deberá considerarse el orden relativo de Sm^{3+} y Tm^{3+} respecto a los momentos WFM de la subred de Fe^{3+} . Si bien pudo modificarse T_{RS} , la incorporación de Tm^{3+} no aportó muchas otras modificaciones relevantes al comportamiento magnético de la muestra, que no presenta transiciones magnéticas adicionales. Esto parece confirmar que los cambios en T_{RS} se deben, principalmente, a una disminución en el intercambio entre Fe^{3+} y Sm^{3+} por un efecto de dilución [211, 212].

Gracias al uso de DNP se pudo observar la rotación progresiva de la subred de Fe^{3+} durante la transición de reorientación de spin. Esto pudo llevarse a cabo gracias a la preparación de una muestra que contenía un isótopo de samario poco absorbente (^{152}Sm). Los resultados de DNP permitieron ayudar en la interpretación de los resultados de magnetización y obtener algunos indicios sobre los mecanismos microscópicos intervinientes. Se destaca la observación de una RS extendida que tiene lugar en un intervalo de temperaturas muy amplio, lo que no es frecuente entre

las ortoferritas [148] ni tampoco en ortocromitas relacionadas [149]. Esto puede deberse a la competencia entre diferentes interacciones de intercambio anisotrópico entre Fe^{3+} y sus vecinos Sm^{3+} y Tm^{3+} . Luego del análisis de los datos de DNP obtenidos, no se encontraron indicios de posible orden de largo alcance en la subred de $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ en la región de bajas temperaturas, lo que es consistente con las interacciones débiles que se esperan para dos cationes lantánidos.

En resumen, el reemplazo de Sm^{3+} por Tm^{3+} en SmFeO_3 logra disminuir la T_{RS} , sin producir mayores modificaciones adicionales al comportamiento magnético del material. De todas maneras, quedan planteados algunos interrogantes para continuar investigando esta familia de materiales, tales como la interpretación de las curvas de magnetización en modo FC en términos de fenómenos de compensación y los motivos que conducen a un intervalo de temperaturas de reorientación de spin inusualmente extendido.

Capítulo 7

Conclusiones generales

El objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral consistió en el diseño de nuevos materiales sólidos inorgánicos, y su posterior síntesis y caracterización. Se puso especial énfasis en la exploración de diferentes estrategias para la sintonización de propiedades. El estudio de estos compuestos requirió un enfoque interdisciplinario que incluyó diferentes áreas del conocimiento como la química inorgánica, la cristalografía matemática y la física de la materia condensada. Los nuevos materiales obtenidos cumplieron con los objetivos propuestos. Además, expandieron las fronteras del Grupo de Nuevos Materiales del INFIQC (CONICET/UNC), ya que este trabajo doctoral incluye los primeros seleniuros diseñados y sintetizados en el laboratorio.

Los nuevos materiales diseñados, sintetizados y estudiados a lo largo de este trabajo están divididos en dos familias: seleniuros de cromo y titanio con estructura tipo arseniuro de níquel y óxidos de lantánidos y metales de transición con estructura tipo perovskita ortorrómbicas. Todos los materiales sintetizados se estudiaron en detalle, con especial foco en la relación entre sus estructuras cristalinas y magnéticas, y sus propiedades físicas. Este tipo de estudios es un claro reflejo del trabajo interdisciplinario requerido para completar la caracterización de estos sistemas. Los resultados fueron expuestos y discutidos en cuatro capítulos de esta tesis doctoral, y a continuación se extraen algunas conclusiones generales de cada una de las familias estudiadas.

En la familia de seleniuros de cromo y titanio, se diseñaron y sintetizaron materiales de fórmula $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$ con $x = 0; 0,05; 0,10$ y $0,15$. La preparación de estos compuestos se realizó mediante el tratamiento térmico de mezclas elementales en ampollas evacuadas. Se verificó la existencia de un comportamiento magnético complejo, que se asignó a la coexistencia de electrones localizados y electrones itinerantes en el mismo material. La incorporación de Ti produce una inesperada disminución del momento magnético efectivo en el estado paramagnético y una interrupción del orden de largo alcance a bajas temperaturas. Esto va acompañado de un debilitamiento de las interacciones antiferromagnéticas entre cationes metálicos debido a un aumento de la distancia entre ellos. También se pudo observar un incremento en la conductividad eléctrica a medida que aumentaba la proporción de Ti en el material. Al combinar lo observado en el estudio de propiedades eléctricas y magnéticas con los estudios estructurales mediante DRXP y la información sobre los estados de oxidación de los cationes obtenida mediante XES se puede postular una posible explicación. Los cambios observados en ambos tipos de propiedades son

producto de cambios en la estructura de bandas que generaría el reemplazo de Cr por Ti. Uno de los principales indicios en este sentido es la disminución de la distancia metal-selenio, consistente con la formación de enlaces con electrones deslocalizados. Esto sugeriría que existe un balance entre los electrones de conducción y los electrones localizados responsables de las propiedades magnéticas. Además, este balance es afectado por la incorporación de Ti, lo que representa un hallazgo muy prometedor para futuros estudios en esta familia de materiales.

La otra familia de materiales estudiados en esta tesis doctoral son perovskitas ortorrómbicas de fórmula RMO_3 , sistema en el que exploraron distintas combinaciones entre cationes lantánidos R^{3+} y cationes Fe^{3+}/Cr^{3+} . Todos los materiales diseñados dentro de esta familia fueron sintetizados a partir del tratamiento térmico de precursores obtenidos por el método sol-gel. La caracterización consistió en el análisis de mediciones de magnetización en función de la temperatura y el campo magnético aplicado, en conjunto con el estudio de las estructuras cristalinas y magnéticas obtenidas por difracción de rayos X de polvos y difracción de neutrones de polvos. Este análisis conjunto permite obtener un panorama completo de las interacciones relevantes en el material a cada temperatura. Es necesario destacar la enorme importancia de la difracción de neutrones de polvos para este fin, ya que con los resultados obtenidos mediante esta técnica se validaron las explicaciones posibles para los comportamientos observados en las curvas de magnetización.

En una primera etapa, se exploraron los efectos producidos por las diversas interacciones presentes en las perovskitas $RFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$. En estos estudios se sintetizaron soluciones sólidas entre ortocromitas y ortoferritas para $R = Tb, Dy, Ho$ y Er con la finalidad de observar el efecto de la mezcla de cationes en las propiedades magnéticas observadas. Se encontraron similitudes en los comportamientos de alta temperatura, donde todos los compuestos presentan un ordenamiento antiferromagnético en la subred de metales de transición con configuración G_x , perteneciente a la representación irreducible Γ_4 . Esto es causado por las interacciones de intercambio $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, más importantes a altas temperaturas. Además, todos los compuestos presentan una transición de reorientación de spin (RS) gradual hacia una configuración G_z (Γ_2). Durante la transición, la subred de metales de transición adopta un ordenamiento intermedio definido como $G_x G_z$ ($\Gamma_4 + \Gamma_2$). Las temperaturas de reorientación y el comportamiento por debajo de esa temperatura son muy dependientes de la identidad del catión R^{3+} , lo que resalta la importancia de cada interacción $R^{3+}-M^{3+}$. $HoFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ no muestra ninguna RS adicional hasta 1,9 K, pero la subred de Ho^{3+} presenta orden de largo alcance de tipo $F_x C_y$ (Γ_2) por debajo de 45 K. Es el único compuesto de la serie que presenta un claro comportamiento FM. $DyFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ y $ErFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ presentan una segunda RS en la subred Fe^{3+}/Cr^{3+} , cambiando a una configuración G_y (Γ_1) a temperaturas muy bajas (15 K y 8 K respectivamente). Para el compuesto con Er, esta transición es incompleta, mostrando una

estructura magnética $\mathbf{G}_y\mathbf{G}_z$ ($\Gamma_1 + \Gamma_2$) hasta 1,9 K. Estos dos compuestos presentan además una transición metamagnética que puede estar relacionada con un cambio de estructura magnética inducido por el campo magnético aplicado, en una transición equivalente a una RS. $\text{TbFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ es el único miembro de esta familia en mostrar una RS reentrante, en la cual la subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ regresa a una estructura magnética con configuración \mathbf{G}_x (Γ_4) a muy bajas temperaturas ($T < 8$ K). Esta transición es acompañada por la pérdida del orden de largo alcance en la subred de Tb^{3+} , que se evidencia a través de una modulación del *background* de los patrones de DNP. En combinación con los resultados obtenidos previamente por Pomiro et al. [57], se pudo construir un diagrama de fases magnéticas en función de la temperatura para los materiales $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), en lo que representa la primera recopilación de estos datos disponible en literatura [198]. Todas estas observaciones indican que el catión R^{3+} tiene una enorme influencia sobre las propiedades magnéticas observadas en perovskitas RMO_3 . Por otra parte, la mezcla de cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} permitió obtener propiedades intermedias entre las de las correspondientes ortocromitas y ortoferritas. La combinación entre un catión R^{3+} y una subred mixta de Fe^{3+} y Cr^{3+} genera una competencia entre múltiples interacciones que producen comportamientos magnéticos complejos.

Estas observaciones fueron la motivación para el siguiente paso en los estudios de sintonización de propiedades de perovskitas RMO_3 . Se buscó controlar las propiedades magnéticas mediante cambios en la proporción entre Fe^{3+} y Cr^{3+} en la subred de metales de transición. Con este objetivo se procedió a trabajar en la serie de perovskitas $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. En estos materiales se encontraron dos regiones de composición que se comportan de forma diferente. Las muestras ricas en Fe^{3+} ($x < 0,7$) tienen un comportamiento más similar a TmFeO_3 . La incorporación de Cr^{3+} produce la aparición de magnetización reversa en las curvas de magnetización en modo FC, producto de un cambio en la interacción entre Tm^{3+} y la subred de los metales de transición. Para estas muestras se ha constatado una transición de RS en coincidencia con una abrupta caída de la magnetización. La subred de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ tiene una configuración \mathbf{G}_x (Γ_4) por debajo de T_{NI} , que luego rota gradualmente hacia una configuración \mathbf{G}_z (Γ_2), como se informó para $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$. Las muestras más ricas en Cr^{3+} ($x > 0,7$) tienen un comportamiento diferente tanto en modo FC como en modo ZFC, teniendo mayor semejanza con lo informado para TmCrO_3 . En modo ZFC no parecen mostrar transiciones de RS, y es probable que los momentos magnéticos de la subred de metales de transición se ordenen en una estructura \mathbf{G}_z (Γ_2) inmediatamente por debajo de T_{NI} . En esta región de composición, el principal efecto de la presencia de Fe^{3+} es el aumento en T_{NI} respecto a TmCrO_3 . También hay un leve aumento en la T_{comp} de la magnetización reversa. La diferencia entre ambos grupos de composiciones se ha constatado por mediciones de $M(H)$ a 5 K, donde las muestras comparten el comportamiento paramagnético de Tm^{3+} , pero se diferencian en sus ciclos a campos bajos, donde se ve reflejado el ordenamiento WFM y sus posibles interacciones con Tm^{3+} . Estas

diferencias en la interacción entre el momento WFM y Tm^{3+} podrían explicar también los cambios en T_{comp} . Por lo tanto, a lo largo de la serie se observaron variaciones en función de la composición en las tres temperaturas características de las propiedades magnéticas: la temperatura de Néel (T_{NI}), la temperatura de reorientación de spin (T_{RS}) y la temperatura de compensación durante la magnetización reversa (T_{comp}).

Finalmente, se realizaron modificaciones en la subred del lantánido en soluciones sólidas entre $TmFeO_3$ y $SmFeO_3$ con la finalidad de obtener un material que posea su temperatura de reorientación de spin en las cercanías de temperatura ambiente. Las investigaciones en este sentido resultaron exitosas, ya que se obtuvo el nuevo material $Sm_{0,70}Tm_{0,30}FeO_3$, que presenta el punto de máxima inflexión en la transición de RS a temperaturas muy cercanas a 300 K. Los efectos de la incorporación de Tm^{3+} a $SmFeO_3$ sobre la transición de RS parecen ser producto, principalmente, de la disminución en la fuerza de las interacciones de intercambio $Fe^{3+}-Sm^{3+}$ por un efecto de dilución. Gracias al uso de DNP se pudo observar la rotación progresiva de la estructura magnética durante la transición de reorientación de spin, destacándose como una RS gradual que tiene lugar en un intervalo de temperaturas muy amplio, lo que no es frecuente entre las ortoferritas relacionadas. Esto puede estar relacionado a las diferentes interacciones de intercambio anisotrópico entre Fe^{3+} y Sm^{3+}/Tm^{3+} . Además, en las medidas de magnetización en modo FC aparecen algunos comportamientos que se asemejan a fenómenos de compensación, lo que sugiere la existencia de una interacción compleja entre las diferentes subredes de momentos magnéticos presentes en el material.

En resumen, los estudios expuestos en esta tesis doctoral constituyen contribuciones originales a la fisicoquímica de materiales, ya que se diseñaron, sintetizaron y caracterizaron más de quince materiales nuevos o escasamente estudiados. Mediante diversas manipulaciones en la composición química de estos compuestos, se exploraron el control y sintonización de propiedades físicas. El autor espera que las conclusiones obtenidas hasta este punto sirvan como inspiración para futuras investigaciones que continúen expandiendo las capacidades de diseño de materiales en pos de la obtención de nuevos sistemas de prueba para ciencia básica y eventuales aplicaciones tecnológicas.

Producción científica

Gran parte de los contenidos discutidos en el Capítulo 4 de esta tesis doctoral fueron publicados en el siguiente artículo:

Bolletta, J. P., Pomiro, F., Sánchez, R. D., Pomjakushin, V., Aurelio, G., Maignan, A., Martin, C. & Carbonio, R. E. (2018). Spin reorientation and metamagnetic transitions in $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites (R= Tb, Dy, Ho, Er). *Physical Review B*, **98**(13), 134417.

DOI: 10.1103/PhysRevB.98.134417

Lineamientos para investigaciones complementarias

Además de las conclusiones ya explicitadas, durante esta tesis doctoral también se han planteado algunos interrogantes que quedan abiertos para su resolución. Se incluye esta sección a fin de sugerir posibles líneas de trabajo que permitan obtener información adicional.

En cuanto a los seleniuros $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}$, las mediciones de magnetización parecen indicar cambios en el delicado arreglo en forma de “paraguas” observado para CrSe. Resultaría conveniente realizar mediciones de DNP a fin de develar la estructura magnética a baja temperatura para $\text{Cr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{Se}$ y $\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Se}$. Otra vía de investigación en este sistema sería continuar la sustitución con Ti en mayor proporción. Esto permitiría observar cómo varían las propiedades magnéticas y eléctricas, lo que podría llegar a corroborar o modificar el modelo propuesto sobre la correlación entre cambios en la deslocalización de los electrones, las distancias metal-selenio y las propiedades magnéticas observadas. Esto lleva aparejadas algunas dificultades experimentales, ya que los intentos de síntesis que se han realizado hasta ahora han resultado infructuosos.

Mientras tanto, en el sistema RMO_3 , las conclusiones obtenidas abren un enorme abanico de posibilidades en cuanto a las sustituciones que se pueden llevar a cabo para sintonizar las propiedades deseadas. En cuanto a los sistemas particulares estudiados en esta tesis, queda pendiente la caracterización mediante DNP del resto de los integrantes de la serie $\text{TmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, para poder tener un panorama completo sobre las diferentes estructuras e interacciones presentes.

Estos experimentos se realizarán durante diciembre de 2019 en el ILL [207]. También se ha planteado la posibilidad de realizar estudios adicionales sobre $\text{DyFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{ErFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ para explorar sus transiciones metamagnéticas. Uno de los experimentos propuestos consiste en llevar a cabo mediciones de DNP mientras se aplica un campo magnético externo que supere los 7 kOe. Esto debería provocar la transición metamagnética y se podrían observar los cambios que esto genere en la estructura magnética del material. Finalmente, también se sugieren experimentos de magnetización en función de la temperatura en modo FC a diferentes campos magnéticos aplicados sobre las muestras conteniendo mezclas de cationes R^{3+} , con la finalidad de estudiar lo que parece ser un delicado equilibrio de compensaciones entre los momentos magnéticos presentes.

Estos son solo algunos de los posibles caminos a seguir en la exploración de estos sistemas en el futuro, pero de ninguna manera representan las únicas vías de acción posible. Como ya se ha mencionado, hay mucho potencial para investigaciones interdisciplinarias en esta área del conocimiento. Se espera que estas ideas sirvan para despertar nuevas y productivas colaboraciones en el futuro.

Bibliografía

1. Ross, I. M. (1997). The foundation of the silicon age. *Bell Labs Technical Journal*, **2**(4), 3-14.
2. Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **88**(605), 428-438.
3. Kiselyova, N. N., Stolyarenko, A. V., Ryazanov, V. V., Sen'ko, O. V., Dokukin, A. A., & Podbel'skii, V. V. (2011). A system for computer-assisted design of inorganic compounds based on computer training. *Pattern Recognition and Image Analysis*, **21**(1), 88-94.
4. Mueller, T., Kusne, A. G., & Ramprasad, R. (2016). Machine learning in materials science: Recent progress and emerging applications. *Reviews in Computational Chemistry*, **29**, 186-273.
5. Balachandran, P. V., Kowalski, B., Sehrioglu, A., & Lookman, T. (2018). Experimental search for high-temperature ferroelectric perovskites guided by two-step machine learning. *Nature Communications*, **9**(1), 1668.
6. Tachibana, M., Shimoyama, T., Kawaji, H., Atake, T., & Takayama-Muromachi, E. (2007). Jahn-Teller distortion and magnetic transitions in perovskite RMnO_3 (R= Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). *Physical Review B*, **75**(14), 144425.
7. Raneesh, B., Nandakumar, K., Saha, A., Das, D., Soumya, H., Philip, J., Sreekanth, P. & Philip, R. (2015). Composition-structure-physical property relationship and nonlinear optical properties of multiferroic hexagonal $\text{ErMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ nanoparticles. *RSC Advances*, **5**(17), 12480-12487.
8. Cuffini, S. L., Macagno, V. A., Carbonio, R. E., Melo, A., Trollund, E., & Gautier, J. L. (1993). Crystallographic, Magnetic, and Electrical Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ Perovskite Solid Solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, **105**(1), 161-170.
9. Falcon, H., Carbonio, R. E., & Fierro, J. L. G. (2001). Correlation of oxidation states in $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ oxides with catalytic activity for H_2O_2 decomposition. *Journal of Catalysis*, **203**(2), 264-272.
10. Pomiro, F., Gil, D. M., Nassif, V., Paesano Jr, A., Gómez, M. I., Guimpel, J., Sánchez, R. D. & Carbonio, R. E. (2017). Weak ferromagnetism and superparamagnetic clusters coexistence in $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites. *Materials Research Bulletin*, **94**, 472-482.
11. Jaimes, D. M. A., Blanco, M. C., Pomiro, F., Tirao, G., Nassif, V. M., Cuello, G. J., Alonso, J. A. & Carbonio, R. E. (2017). Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the series of double perovskites $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{MnSbO}_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$. *Journal of Alloys and Compounds*, **704**, 776-787.
12. Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
13. Fraser, R. G. (1927). The effective cross section of the oriented hydrogen atom. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **114**(767), 212-221.
14. Friedrich, B., & Herschbach, D. (2003). Stern and Gerlach: How a bad cigar helped reorient atomic physics. *Physics Today*, **56**(12), 53-59.
15. Garlea, V. O., & Chakoumakos, B. C. (2015). Magnetic Structures. In *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Vol. 48, pp. 203-290). Academic Press.
16. Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
17. Langevin, P. (1905). Sur la théorie du magnétisme. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **4**(1), 678-693.
18. Weiss, P. (1906). La variation du ferromagnétisme avec la température. *Comptes Rendus*, **143**, 1136-1139.
19. Weiss, P. (1907). Hypothesis of the molecular field and ferromagnetic properties. *J. Phys*, **6**(4), 661-690.

20. Bousquet, E., & Cano, A. (2016). Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**(12), 123001.
21. Dzyaloshinsky, I. (1958). A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **4**(4), 241-255.
22. Moriya, T. (1960). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, **120**(1), 91.
23. Ramirez, A. P. (1994). Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science*, **24**(1), 453-480.
24. Greedan, J. E. (2001). Geometrically frustrated magnetic materials. *Journal of Materials Chemistry*, **11**(1), 37-53.
25. Fiebig, M. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**(8), R123.
26. Cheong, S. W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, **6**(1), 13.
27. Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, **7**(6), 425.
28. Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442**(7104), 759.
29. Tokura, Y. (2007). Multiferroics—toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**(2), 1145-1150.
30. Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, **162**(1), 317-338.
31. Dong, S., Liu, J. M., Cheong, S. W., & Ren, Z. (2015). Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Advances in Physics*, **64**(5-6), 519-626.
32. Manipatruni, S., Nikonov, D. E., Lin, C. C., Gosavi, T. A., Liu, H., Prasad, B., Huang, Y. L., Bonturim, E., Ramesh, R. & Young, I. A. (2019). Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic. *Nature*, **565**(7737), 35.
33. Rivera, J. P. (2009). A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *The European Physical Journal B*, **71**(3), 299.
34. Wang, J. B. N. J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. & Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299**(5613), 1719-1722.
35. Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T. H., & Tokura, Y. (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, **426**(6962), 55.
36. Goto, T., Kimura, T., Lawes, G., Ramirez, A. P., & Tokura, Y. (2004). Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Physical Review Letters*, **92**(25), 257201.
37. Tokunaga, Y., Furukawa, N., Sakai, H., Taguchi, Y., Arima, T. H., & Tokura, Y. (2009). Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. *Nature Materials*, **8**(7), 558.
38. Tokunaga, Y., Iguchi, S., Arima, T., & Tokura, Y. (2008). Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO₃. *Physical Review Letters*, **101**(9), 097205.
39. Lee, J. H., Jeong, Y. K., Park, J. H., Oak, M. A., Jang, H. M., Son, J. Y., & Scott, J. F. (2011). Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO₃. *Physical Review Letters*, **107**(11), 117201.
40. Johnson, R. D., Terada, N., & Radaelli, P. G. (2012). Comment on “Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO₃”. *Physical Review Letters*, **108**(21), 219701.
41. Lee, J. H., Jeong, Y. K., Park, J. H., Oak, M. A., Jang, H. M., Son, J. Y., & Scott, J. F. (2012). Lee et al. Reply. *Physical Review Letters*, **108**(21), 219702.

42. Saha, R., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2014). Novel features of multiferroic and magnetoelectric ferrites and chromites exhibiting magnetically driven ferroelectricity. *Materials Horizons*, **1**(1), 20-31.
43. Yin, L. H., Yang, J., Tong, P., Luo, X., Park, C. B., Shin, K. W., Song, W. H., Dai, J. M., Kim, K. H., Zhu, X. B. & Sun, Y. P. (2016). Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of RCrO₃ (R= Dy, Nd, Tb, Er) crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**(47), 11198-11204.
44. Meher, K. P., Wahl, A., Maignan, A., Martin, C., & Lebedev, O. I. (2014). Observation of electric polarization reversal and magnetodielectric effect in orthochromites: A comparison between LuCrO₃ and ErCrO₃. *Physical Review B*, **89**(14), 144401.
45. Ramesha, K., Llobet, A., Proffen, T., Serrao, C. R., & Rao, C. N. R. (2007). Observation of local non-centrosymmetry in weakly biferroic YCrO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**(10), 102202.
46. Rajeswaran, B., Mandal, P., Saha, R., Suard, E., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2012). Ferroelectricity Induced by Cations of Nonequivalent Spins Disordered in the Weakly Ferromagnetic Perovskites, YCr_{1-x}M_xO₃ (M= Fe or Mn). *Chemistry of Materials*, **24**(18), 3591-3595.
47. Rajeswaran, B., Sanyal, D., Chakrabarti, M., Sundarayya, Y., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2013). Interplay of 4f-3d magnetism and ferroelectricity in DyFeO₃. *EPL (Europhysics Letters)*, **101**(1), 17001.
48. Yin, L. H., Yang, J., Zhang, R. R., Dai, J. M., Song, W. H., & Sun, Y. P. (2014). Multiferroicity and magnetoelectric coupling enhanced large magnetocaloric effect in DyFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. *Applied Physics Letters*, **104**(3), 032904.
49. Sharma, M. K., Basu, T., Mukherjee, K., & Sampathkumaran, E. V. (2016). Effect of rare-earth (Er and Gd) substitution on the magnetic and multiferroic properties of DyFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**(42), 426003.
50. Rao, C. N. R. (1994). *Chemical approaches to the synthesis of inorganic materials*. Wiley Eastern Limited.
51. Rao, C. N. R. & Biswas, K. (2015). *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*. John Wiley & Sons.
52. Segal, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry*, **7**(8), 1297-1305.
53. Pechini, M. P. (1967). *U.S. Patent No. 3,330,697*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
54. Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, **18**(4), 259-341.
55. Miner, E. P., De Paoli, J. M., Alonso, J. A., García-Hernández, M., Sánchez, R. D., & Carbonio, R. E. (2007). Ferrimagnetic order in the insulating Sr₃Fe₂ReO₉ double perovskite. *Physica B: Condensed Matter*, **398**(2), 397-400.
56. Fuertes, V. C., Blanco, M. C., Franco, D. G., De Paoli, J. M., Sánchez, R. D., & Carbonio, R. E. (2011). Influence of the B-site ordering on the magnetic properties of the new La₃Co₂MO₉ double perovskites with M= Nb or Ta. *Materials Research Bulletin*, **46**(1), 62-69.
57. Pomiro, F., Sánchez, R. D., Cuello, G., Maignan, A., Martin, C., & Carbonio, R. E. (2016). Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ perovskites (R= Lu, Yb, Tm). *Physical Review B*, **94**(13), 134402.
58. Hammond, C. (1997). *Basics of crystallography and diffraction*. Oxford University Press.
59. Laing, M., & Taylor, C. (1981). *An introduction to the scope, potential and applications of X-ray analysis*. University College Cardiff Press.
60. Cheetham, A. K., & Day, P. (Eds.). (1988). *Solid state chemistry: techniques*. Oxford University Press.

61. West, A. R. (2014). *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons.
62. Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2008). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media.
63. Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., & Willis, B. T. M. (2006). *International Tables for Crystallography, Volume C*. Kluwer Academic Publishers.
64. Glusker, J. P., & Trueblood, K. N. (2010). *Crystal structure analysis: a primer* (Vol. 14). Oxford University Press.
65. Dinnebier, R. E., & Billinge, S. J. (2008). Principles of powder diffraction. *Powder Diffraction Theory and Practice*, **19**.
66. Fernandez-Alonso, F., & Price, D. L. (2013). *Neutron Scattering* (Vol. 44). Academic Press.
67. Rodríguez-Carvajal, J. (2011). BASIREPS: a program for calculating irreducible representations of space groups and basis functions for axial and polar vector properties. *Solid State Phenom*, **170**, 263.
68. Petříček, V., Dušek, M., & Palatinus, L. (2014). Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 345-352.
69. Stokes, H. T., Hatch, D. M., Campbell, B. J., & Tanner, D. E. (2006). ISODISPLACE: a web-based tool for exploring structural distortions. *Journal of Applied Crystallography*, **39**(4), 607-614.
70. SINQ: The Swiss Spallation Neutron Source. Obtenido de <https://www.psi.ch/en/sinq>
71. Russell, G. J. (1990). Spallation physics: An overview. *International Collaboration on Advanced Neutron Sources* (pp. 291-299).
72. Fischer, P., Frey, G., Koch, M., Könnecke, M., Pomjakushin, V., Schefer, J., Thut, R., Schlump, N., Bürge, R., Greuter, U., Bondt, S. & Berruyer, E. (2000). High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ. *Physica B: Condensed Matter*, **276**, 146-147.
73. HRPT. Obtenido de <http://sinq.web.psi.ch/sinq/instr/hrpt/index.html>
74. D1B Instrument Layout. Obtenido de <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b/description/instrument-layout/>
75. Suard, E., & Hewat, A. (2001). The Super-D2B project at the ILL. *Neutron News*, **12**(4), 30-33.
76. D2B Instrument Layout. Obtenido de <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d2b/description/instrument-layout/>
77. Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**(2), 65-71.
78. Santisteban, J. R. (2005). Time-of-flight neutron transmission of mosaic crystals. *Journal of Applied Crystallography*, **38**(6), 934-944.
79. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, **32**(1), 36-50.
80. Caglioti, G., Paoletti, A. T., & Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3**(4), 223-228.
81. Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?. *Powder Diffraction*, **21**(1), 67-70.
82. Roisnel, T., & Rodríguez-Carvajal, J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Materials Science Forum*. **378**(1), 118-123.
83. Werner, P. E., Eriksson, L., & Westdahl, M. (1985). TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*, **18**(5), 367-370.
84. Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, **192**(1-2), 55-69.
85. Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*, **26**, 12.
86. Limandri, S., Robledo, J., & Tirao, G. (2018). Extracting chemical information from high-resolution $K\beta$ X-ray emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **144**, 29-37.

87. Tirao, G., Ceppi, S., Cappelletti, A. L., & Miner, E. P. (2010). Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr- $K\beta$ emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**(3), 199-205.
88. Arciniegas Jaimes, D. M. (2018), Estudio de nuevas Perovskitas $AA'BB'O_6$: Influencia de los cationes A y B sobre sus propiedades físicas y estructuras cristalinas y magnéticas (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
89. Pomiro, F. (2016), Nuevos Materiales con potenciales propiedades Magnetoeléctricas: Influencia de los cationes de los bloques d y f (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
90. Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. (2013). *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons.
91. Jellinek, F. (1988). Transition metal chalcogenides relationship between chemical composition, crystal structure and physical properties. *Reactivity of Solids*, **5**(4), 323-339.
92. Kjekshus, A., & Pearson, W. B. (1964). Phases with the nickel arsenide and closely-related structures. *Progress in Solid State Chemistry*, **1**, 83-174.
93. Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272-1276.
94. Cornish, A. J. (1958). d -Shell interactions and the $b8$ (NiAs) structure. *Acta Metallurgica*, **6**(5), 371-374.
95. Tsubokawa, I. (1960). The Magnetic Properties of Single Crystals of Chromium Selenide. *Journal of the Physical Society of Japan*, **15**(12), 2243-2247.
96. Corliss, L. M., Elliott, N., Hastings, J. M., & Sass, R. L. (1961). Magnetic structure of chromium selenide. *Physical Review*, **122**(5), 1402.
97. Busch, G. & Hulliger, F. (1958). Halbleitende Verbindungen mit Übergangselementen. *Helvetica Physica Acta*, **31**, 301.
98. Joshi, D. K., Karunakaran, C., Vaidya, S. N., & Karkhanavala, M. D. (1977). High pressure semiconductor to metal transition in CrS and CrSe. *Materials Research Bulletin*, **12**(11), 1111-1116.
99. Ivanova, V. A., Abdinov, D. S., & Aliev, G. M. (1967). On some characteristics of chromium selenides. *Physica Status Solidi (b)*, **24**(2), K145-K147.
100. Ohta, S., Narui, Y., & Ohwatari, M. (1996). Electrical Properties of $Cr_{1-\delta}Se$ ($0.07 \leq \delta \leq 0.33$). *Journal of the Physical Society of Japan*, **65**(9), 3084-3085.
101. Sato, H., Koyama, M., Takada, K., Okuda, H., Shimada, K., Ueda, Y., Ghijsen, J. & Taniguchi, M. (1998). Electronic structure of chromium chalcogenides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **88**, 333-337.
102. Makovetskii, G. I., & Shakhlevich, G. M. (1978). Magnetic properties of the $CrS_{1-x}Se_x$ system. *Physica Status Solidi (a)*, **47**(1), 219-222.
103. Makovetskii, G. I., & Shakhlevich, G. M. (1980). Neutron diffraction study of the magnetic phase diagram of the $CrS_{1-x}Se_x$ System. *Physica Status Solidi (a)*, **61**(1), 315-322.
104. Dijkstra, J., Van Bruggen, C. F., Haas, C., & de Groot, R. A. (1989). Electronic band-structure calculations of some magnetic chromium compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1**(46), 9163.
105. Tsubokawa, I. (1956). The Magnetic Properties of Chromium-Tellurium-Selenium System. *Journal of the Physical Society of Japan*, **11**(6), 662-665.
106. Yoshida, H., Kaneko, T., Yuzuri, M., Adachi, Y., Kanomata, T., & Suzuki, T. (1992). Spontaneous volume magnetostriction in $CrTe_{1-x}Se_x$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **104**, 1983-1984.
107. Lotgering, F. K., & Gorter, E. W. (1957). Solid solutions between ferromagnetic and antiferromagnetic compounds with NiAs structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **3**(3-4), 238-249.

108. Yuri, S., Ohta, S., Anzai, S., Aikawa, M., & Hatakeyama, K. (1987). Magnetic susceptibility, electrical resistivity and thermal expansion coefficient of NiAs-type $V_{1-x}Cr_xSe$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **70**(1-3), 215-217.
109. Makovetskii, G. I., & Dymont, V. P. (1984). Crystallographic, magnetic, and electrical properties of nickel-substituted chromium telluride. *Physica Status Solidi. A, Applied Research*, **85**(1), K69-K71.
110. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone vom 7.–9 October 1947 in Bonn, (1948). *Angewandte Chemie*, **60**, 57-74.
111. Ehrlich, P. (1949). Über Titanselenide und-telluride. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, **260**(1-3), 1-18.
112. McTaggart, F. K., & Wadsley, A. D. (1958). The sulphides, selenides, and tellurides of titanium, zirconium, hafnium, and thorium. I. Preparation and characterization. *Australian Journal of Chemistry*, **11**(4), 445-457.
113. Gronvold, F., & Langmyhr, F. J. (1961). X-ray study of titanium selenides. *Acta Chemica Scandinavica*, **15**(10), 1949-1962.
114. Murray, J. L. (1986). The Se–Ti (Selenium-Titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*, **7**(2), 163-165.
115. Titov, A. N., Merentsov, A. I., & Neverov, V. N. (2006). Structure and properties of $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ substitutional solid solutions. *Physics of the Solid State*, **48**(8), 1472-1476.
116. Ueda, Y., Kosuge, K., Urabayashi, M., Hayashi, A., Kachi, S., & Kawano, S. (1985). Phase diagram and metal distribution of the $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ system ($0 \leq x \leq 1$) with the Cr_3S_4 -type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, **56**(2), 263-267.
117. Hayashi, A., Ueda, Y., Kosuge, K., Murata, H., Asano, H., Watanabe, N., & Izumi, F. (1987). Cation distribution in $(M', M)_3Se_4$: I. $(Cr, Ti)_3Se_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, **67**(2), 346-353.
118. Bensch, W., Sander, B., Näther, C., Kremer, R. K., & Ritter, C. (2001). Synthesis, crystal structure, magnetic properties and spin glass behaviour of the new ternary compound Cr_4TiSe_8 . *Solid State Sciences*, **3**(5), 559-568.
119. Wontcheu, J., Kockelmann, W., Huang, Z. L., Schnelle, W., & Bensch, W. (2007). Synthesis, crystal structures, metal-atom distribution and magnetic properties of $Cr_{5-x}Ti_xSe_8$ ($x \approx 2, 3, 4$). *Solid State Sciences*, **9**(6), 506-514.
120. Haraldsen, H., & Mehmed, F. (1938). Magnetochemische Untersuchungen. XXX. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Chrom/Selen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **239**(4), 369-394.
121. Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press.
122. Yuzuri, M., Hirone, T., Watanabe, H., Nagasaki, S., & Maeda, S. (1957). On the Magnetic Properties of Chromium Sulfides. *Journal of the Physical Society of Japan*, **12**(4), 385-389.
123. Pisharody, K. R. (1979). Thermoelectric properties of chromium sulfo-selenides. *Journal of Solid State Chemistry*, **30**(2), 149-156.
124. Wehmeier, F. H., Keve, E. T., & Abrahams, S. C. (1970). Preparation, structure, and properties of some chromium selenides. Crystal growth with selenium vapor as a novel transport agent. *Inorganic Chemistry*, **9**(9), 2125-2131.
125. Hahn, H., & Ness, P. (1957). Zur Frage der Existenz von Subchalkogenidphasen des Titans. *Naturwissenschaften*, **44**(22), 581-581.
126. Hahn, H., & Ness, P. (1959). Über Subchalkogenidphasen des Titans. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **302**(1-2), 17-36.
127. Kjekshus, A. (1971). The Magnetic Properties of $CrAs_{1-x}Se_x$. *Acta Chemica Scandinavica*, **25**(5), 1715-1721.
128. Vegard, L. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **5**(1), 17-26.

129. Jayaraman, A., Narayanamurti, V., Bucher, E., & Maines, R. G. (1970). Continuous and discontinuous semiconductor-metal transition in samarium monochalcogenides under pressure. *Physical Review Letters*, **25**(20), 1430.
130. DeVries, A. B., & Jellinek, F. (1974). Structural study of vanadium sulfides. *Revue de Chimie Minérale*, **11**(5), 624-636.
131. Wieggers, G. A., Van der Meer, R., Van Heiningen, H., Kloosterboer, H. J., & Alberink, A. J. A. (1974). The sodium intercalates of vanadium disulfide and their hydrolysis products. *Materials Research Bulletin*, **9**(9), 1261-1265.
132. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**(5), 751-767.
133. Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., & Alvarez, S. (2008). Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, (21), 2832-2838.
134. Babot, D., Wintenberger, M., Lambert-Andron, B., & Chevreton, M. (1973). Propriétés magnétiques et conductibilité électrique des composés ternaires $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$. *Journal of Solid State Chemistry*, **8**(2), 175-181.
135. Adachi, Y., Yuzuri, M., Kaneko, T., & Abe, S. (1990). Magnetic phase diagram of $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **90**, 153-154.
136. Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Vol. 85). CRC press.
137. Adachi, Y., Izaki, K., Koike, K., Morita, H., Kaneko, T., Kimura, H., & Inoue, A. (2007). Electrical resistivity and magnetic property for Cr_2Se_3 and its Te-substitution system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**(2), 1849-1850.
138. Babot, D., & Chevreton, M. (1973). Conductibilité électrique aux basses températures des composés binaires Cr_2X_3 et Cr_3X_4 (X= S, Se ou Te). *Journal of Solid State Chemistry*, **8**(2), 166-174.
139. Suzuoka, T. (1957). An Electrical Resistance Study of the System $(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Sb}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **12**(12), 1344-1347.
140. Albers, W., & Haas, C. (1964). Band structure and the mechanism of electrical conduction in transition metal compounds. *Physics Letters*, **8**(5), 300-302.
141. Adachi, Y., Yuzuri, M., Kaneko, T., Abe, S., & Yoshida, H. (1994). Magnetic Phase Transition of Cr_2Se_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, **63**(1), 369-370.
142. Hirone, T., & Adachi, K. (1957). On the Magnetic Properties of Nickel-Arsenide Type Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, **12**(2), 156-163.
143. Peix, G., Babot, D., & Chevreton, M. (1981). Etude du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{Cr}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). *Journal of Solid State Chemistry*, **36**(2), 161-170.
144. Zhou, J. S., & Goodenough, J. B. (2008). Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Physical Review B*, **77**(13), 132104.
145. Zhou, J. S., Alonso, J. A., Pomjakushin, V., Goodenough, J. B., Ren, Y., Yan, J. Q., & Cheng, J. G. (2010). Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites RCrO_3 . *Physical Review B*, **81**(21), 214115.
146. Treves, D. (1965). Studies on orthoferrites at the Weizmann Institute of Science. *Journal of Applied Physics*, **36**(3), 1033-1039.
147. Bertaut, E., Mareschal, J., De Vries, G., Aleonard, R., Pauthenet, R., Rebouillat, J., & Zarubicka, V. (1966). Etude des propriétés magnéto-statiques et des structures magnétiques des chromites des terres rares et d'yttrium. *IEEE Transactions on Magnetics*, **2**(3), 453-458.
148. White, R. (1969). Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites. *Journal of Applied Physics*, **40**(3), 1061-1069.
149. Hornreich, R. M. (1978). Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **7**(1-4), 280-285.

150. Bazaliy, Y. B., Tsymbal, L. T., Kakazei, G. N., Izotov, A. I., & Wigen, P. E. (2004). Spin-reorientation in ErFeO_3 : Zero-field transitions, three-dimensional phase diagram, and anisotropy of erbium magnetism. *Physical Review B*, **69**(10), 104429.
151. Kimel, A. V., Kirilyuk, A., Tsvetkov, A., Pisarev, R. V., & Rasing, T. (2004). Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO_3 . *Nature*, **429**(6994), 850.
152. Yamaguchi, T. (1974). Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **35**(4), 479-500.
153. Mandal, P., Serrao, C. R., Suard, E., Caignaert, V., Raveau, B., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2013). Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$): A neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, 408-413.
154. Rajeswaran, B., Khomskii, D. I., Zvezdin, A. K., Rao, C. N. R., & Sundaresan, A. (2012). Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: interplay of rare-earth and Cr magnetism. *Physical Review B*, **86**(21), 214409.
155. Nishihara, Y. (1975). Effect of Nearest Neighbor Ions on the Hyperfine Fields at ^{57}Fe Nuclei in $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **38**(3), 710-717.
156. Xiang, M., Cao, Y., Zhao, W., Kang, B., Feng, Z., Sharma, P., Zhang, J., Ren, W. & Cao, S. (2017). Temperature and Magnetic Field-Induced Spin Reorientation in Rare-Earth Perovskite $\text{ErFe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **30**(10), 2791-2796.
157. Nair, V. G., Pal, L., Subramanian, V., & Santhosh, P. N. (2014). Structural, magnetic, and magnetodielectric studies of metamagnetic $\text{DyFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, **115**(17), 17D728.
158. Kotnana, G., & Jammalamadaka, S. N. (2016). Enhanced spin-reorientation temperature and origin of magnetocapacitance in HoFeO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **418**, 81-85.
159. Shin, H. J., Lee, N., & Choi, Y. J. (2019). Nonlinear magnetodielectric effect of disordered perovskite $\text{HoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$: Role of magnetic rare-earth ions. *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, 1166-1172.
160. Das, A., Bandyopadhyay, S., Chatterjee, S., & Das, D. (2016). Complex magnetic properties of $\text{TbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ and 0.2) nanoparticles prepared by the sol-gel method. *AIP Conference Proceedings*, **1731**(1), 050068.
161. Yin, S., Sharma, V., McDannald, A., Reboredo, F. A., & Jain, M. (2016). Magnetic and magnetocaloric properties of iron substituted holmium chromite and dysprosium chromite. *RSC Advances*, **6**(12), 9475-9483.
162. Yin, L. H., Yang, J., Tong, P., Luo, X., Song, W. H., Dai, J. M., Zhu, X. B. & Sun, Y. P. (2017). Magnetocaloric effect and influence of Fe/Cr disorder on the magnetization reversal and dielectric relaxation in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ systems. *Applied Physics Letters*, **110**(19), 192904.
163. Billoni, O. V., Pomiro, F., Cannas, S. A., Martin, C., Maignan, A., & Carbonio, R. E. (2016). Magnetization reversal in mixed ferrite-chromite perovskites with non magnetic cation on the A-site. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**(47), 476003.
164. Ramu, N., Muralidharan, R., Meera, K., & Jeong, Y. H. (2016). Tailoring the magnetic and magnetoelectric properties of rare earth orthoferrites for room temperature applications. *RSC Advances*, **6**(76), 72295-72299.
165. Singh, D., Gupta, S., & Mahajan, A. (2016). Structural and composition dependent transport properties of perovskite oxides $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R= La, Nd, Gd and Dy). *Ceramics International*, **42**(9), 11020-11024.
166. Tirupathi, P., Justin, P., Prabakar, K., & Poster, M. (2018). Broad temperature dependent magnetic and dielectric spectroscopy study of $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$ multiferroic ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **731**, 411-417.
167. Anderson, M. T., Greenwood, K. B., Taylor, G. A., & Poeppelmeier, K. R. (1993). B-cation arrangements in double perovskites. *Progress in Solid State Chemistry*, **22**(3), 197-233.

168. Yuan, L., Huang, K., Hou, C., Feng, W., Wang, S., Zhou, C., & Feng, S. (2014). Hydrothermal synthesis and magnetic properties of REFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ (RE= La, Tb, Ho, Er, Yb, Lu and Y) perovskite. *New Journal of Chemistry*, **38**(3), 1168-1172
169. Liu, X., Hao, L., Liu, Y., Ma, X., Meng, S., Li, Y., Gao, J., Guo, H., Han, W., Sun, K., Wu, M., Chen, X., Xie, L., Klose, F. & Chen, D. (2016). Neutron powder diffraction investigation of magnetic structure and spin reorientation transition of HoFe_{1-x}Cr_xO₃ solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **417**, 382-388.
170. Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press.
171. Sears, V. F. (1992). Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, **3**(3), 26-37.
172. Bertaut, E. F. (1968). Representation analysis of magnetic structures. *Acta Crystallographica A*, **24**(1), 217-231.
173. Shubnikov, A. V., & Belov, N. V. (1964). *Colored symmetry*. Pergamon.
174. Pierce, R. D., Wolfe, R., & Van Uitert, L. G. (1969). Spin Reorientation in Mixed Samarium-Dysprosium Orthoferrites. *Journal of Applied Physics*, **40**(3), 1241-1242.
175. Artyukhin, S., Mostovoy, M., Jensen, N. P., Le, D., Prokes, K., De Paula, V. G., Bordallo, H. N., Maljuk, A., Landsgesell, S., Ryll, H., Klemler, B., Paeckel, S., Kiefer, K., Lefmann, K., Kuhn, L. T. & Argyriou, D. N. (2012). Solitonic lattice and Yukawa forces in the rare-earth orthoferrite TbFeO₃. *Nature Materials*, **11**(8), 694.
176. Gordon, J. D., Hornreich, R. M., Shtrikman, S., & Wanklyn, B. M. (1976). Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO₃ and PrCrO₃. *Physical Review B*, **13**(7), 3012.
177. Bertaut, E. F., Chappert, J., Mareschal, J., Rebouillat, J. P., & Sivardière, J. (1967). Structures magnetiques de TbFeO₃. *Solid State Communications*, **5**(4), 293-298.
178. Bertaut, E. F., Mareschal, J., & De Vries, G. F. (1967). Etude par diffraction neutronique de la structure magnetique du chromite de terbium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**(11), 2143-2154.
179. Nair, H. S., Chatterji, T., Kumar, C. M. N., Hansen, T., Nhalil, H., Elizabeth, S., & Strydom, A. M. (2016). Magnetic structures and magnetic phase transitions in the Mn-doped orthoferrite TbFeO₃ studied by neutron powder diffraction. *Journal of Applied Physics*, **119**(5), 053901.
180. Mareschal, J., Sivardière, J., De Vries, G. F., & Bertaut, E. F. (1968). Magnetic ordering of terbium in some perovskite compounds. *Journal of Applied Physics*, **39**(2), 1364-1366.
181. Berton, A., & Sharon, B. (1968). Specific heat of DyFeO₃ from 1.2°–80° K. *Journal of Applied Physics*, **39**(2), 1367-1368.
182. Gorodetsky, G., Sharon, B., & Shtrikman, S. (1968). Magnetic properties of an antiferromagnetic orthoferrite. *Journal of Applied Physics*, **39**(2), 1371-1372.
183. Su, Y., Zhang, J., Li, L., Li, B., Zhou, Y., Deng, D., Chen, Z. & Cao, S. (2010). Temperature dependence of magnetic properties and change of specific heat in perovskite ErCrO₃ chromites. *Applied Physics A*, **100**(1), 73-78.
184. Deng, G., Guo, P., Ren, W., Cao, S., Maynard-Casely, H. E., Avdeev, M., & McIntyre, G. J. (2015). The magnetic structures and transitions of a potential multiferroic orthoferrite ErFeO₃. *Journal of Applied Physics*, **117**(16), 164105.
185. Gorodetsky, G., Hornreich, R. M., Yaeger, I., Pinto, H., Shachar, G., & Shaked, H. (1973). Magnetic Structure of ErFeO₃ below 4.5° K. *Physical Review B*, **8**(7), 3398.
186. Eibschütz, M., Holmes, L., Maita, J. P., & Van Uitert, L. G. (1970). Low temperature magnetic phase transition in ErCrO₃. *Solid State Communications*, **8**(22), 1815-1817.
187. Taniguchi, T., Kawaji, Y., Ozawa, T. C., Nagata, Y., Noro, Y., Samata, H., & Lan, M. D. (2005). Antiferromagnetism of R₂BaPdO₅ (R= La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *Journal of Alloys and Compounds*, **386**(1-2), 63-69.
188. Holmes, L. M., Van Uitert, L. G., Hecker, R. R., & Hull, G. W. (1972). Magnetic Behavior of Metamagnetic DyAlO₃. *Physical Review B*, **5**(1), 138.

189. Levitin, R. Z., Mill, B. V., Moshchalkov, V. V., Samarin, N. A., Snegirev, V. V., & Zoubkova, Y. (1990). Magnetic ordering and metamagnetism in Dy₂BaCuO₅. *Solid State Communications*, **73**(6), 443-445.
190. Hébert, S., Maignan, A., Hardy, V., Martin, C., Hervieu, M., Raveau, B., Mahendiran, R. & Schiffer, P. (2002). Magnetization and resistivity steps in the phase separated Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Ni_xO₃ manganites. *The European Physical Journal B*, **29**(3), 419-424.
191. Kolat, V. S., Izgi, T., Kaya, A. O., Bayri, N., Gencer, H., & Atalay, S. (2010). Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge-ordered Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO₃ (x = 0, 0.1, 0.18, 0.26 and 0.32) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**(4), 427-433.
192. Holmes, L., Eibschütz, M., & Van Uitert, L. G. (1970). Field-Induced Spin Reorientation in ErCrO₃. *Journal of Applied Physics*, **41**(3), 1184-1185.
193. Wu, H., Cao, S., Liu, M., Cao, Y., Kang, B., Zhang, J., & Ren, W. (2014). Twofold spin reorientation and field-induced incomplete phase transition in single-crystal Dy_{0.5}Pr_{0.5}FeO₃. *Physical Review B*, **90**(14), 144415.
194. Nair, V. G., Das, A., Subramanian, V., & Santhosh, P. N. (2013). Magnetic structure and magnetodielectric effect of YFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. *Journal of Applied Physics*, **113**(21), 213907.
195. Mao, J., Sui, Y., Zhang, X., Su, Y., Wang, X., Liu, Z., Wang, Y., Zhu, R., Wang, Y., Liu, W. & Tang, J. (2011). Temperature-and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite YFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. *Applied Physics Letters*, **98**(19), 192510.
196. Wang, L., Zhang, L. L., Zhang, X., Zhong, M. L., Zhong, Z. C., & Rao, G. H. (2019). Tunable reversals of magnetization and exchange bias of perovskite YbCr_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–0.15). *Ceramics International*, **45**(5), 6143-6148.
197. Staub, U., Rettig, L., Bothschafter, E. M., Windsor, Y. W., Ramakrishnan, M., Avula, S. R., Dreiser, J., Piamonteze, C., Scagnoli, V., Mukherjee, S., Niedermayer, C., Medarde, M. & Pomjakushina, E. (2017). Interplay of Fe and Tm moments through the spin-reorientation transition in TmFeO₃. *Physical Review B*, **96**(17), 174408.
198. Bolletta, J. P., Pomiro, F., Sánchez, R. D., Pomjakushin, V., Aurelio, G., Maignan, A., Martin, C. & Carbonio, R. E. (2018). Spin reorientation and metamagnetic transitions in RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ perovskites (R= Tb, Dy, Ho, Er). *Physical Review B*, **98**(13), 134417.
199. Kumar, A., & Yusuf, S. M. (2015). The phenomenon of negative magnetization and its implications. *Physics Reports*, **556**, 1-34.
200. Tamaki, T., Tsushima, K., & Yamaguchi, Y. (1977). Spin reorientation in TmCrO₃. *Physica B+C*, **86**, 923-924.
201. Cape, J. A., & Malozemoff, A. P. (1970). The low temperature magnetization of TmFeO₃. *Solid State Communications*, **8**(24), 2067-2070.
202. Leake, J. A., Shirane, G., & Remeika, J. P. (1968). The magnetic structure of thulium orthoferrite, TmFeO₃. *Solid State Communications*, **6**(1), 15-17.
203. Kojima, N., Tsujikawa, I., & Tsushima, K. (1985). Optical Investigations of Rare-Earth Orthochromites. I. TmCrO₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, **54**(12), 4794-4803.
204. Fabian, F. A., Pedra, P. P., Moura, K. O., Duque, J. G. S., & Meneses, C. T. (2016). Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in YFe_{1-x}Cr_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1) perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **408**, 94-98.
205. Yoshii, K. (2012). Magnetization reversal in TmCrO₃. *Materials Research Bulletin*, **47**(11), 3243-3248.
206. Carbonio, R. E., Bolletta, J. P., Cuello G. J., Martin, C., Matsubara, N. & Nassif, V. (2018). Study of spin reorientation transitions in TmCr_{1-x}Fe_xO₃ perovskites (x = 0.6-0.9) by neutron powder diffraction. Institut Laue-Langevin (ILL) doi:10.5291/ILL-DATA.5-31-2575
207. Experimento aprobado de DNP para perovskitas TmFe_{1-x}Cr_xO₃, programado para diciembre de 2019. Vínculo disponible a partir de enero de 2020. Institut Laue-Langevin (ILL) doi:10.5291/ILL-DATA.5-31-2689

208. Marshall, L. G., Cheng, J. G., Zhou, J. S., Goodenough, J. B., Yan, J. Q., & Mandrus, D. G. (2012). Magnetic coupling between Sm^{3+} and the canted spin in an antiferromagnetic SmFeO_3 single crystal. *Physical Review B*, **86**(6), 064417.
209. Kurtzig, A. J., Townsend, R. L., Wolfe, R., & Sosniak, J. (1971). Reorientation and Curie Point Writing in Orthoferrites. *Journal of Applied Physics*, **42**(4), 1804-1805.
210. Song, M., Xu, Y., OuYang, J., Zhang, Y., Liu, D., Yang, X., Zou, X. & You, L. (2016). Low current writing perpendicular magnetic random access memory with high thermal stability. *Materials & Design*, **92**, 1046-1051.
211. Shen, H., Xian, Q., Xie, T., Wu, A., Wang, M., Xu, J., Jia, R. & Kalashnikova, A. M. (2018). Modulation of magnetic transitions in SmFeO_3 single crystal by Pr^{3+} substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **466**, 81-86.
212. Sherwood, R. C., Van Uitert, L. G., Wolfe, R., & LeCraw, R. C. (1967). Variation of the reorientation temperature and magnetic crystal anisotropy of the rare-earth orthoferrites. *Physics Letters A*, **25**(4), 297-298.
213. Wu, A., Wang, B., Zhao, X., Xie, T., Man, P., Su, L., Kalashnikova, A. M. & Pisarev, R. V. (2017). Crystal growth of $\text{Sm}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{FeO}_3$ and spin reorientation transition in $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ orthoferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **426**, 721-724.
214. Zhao, W., Cao, S., Huang, R., Cao, Y., Xu, K., Kang, B., Zhang, J. & Ren, W. (2015). Spin reorientation transition in dysprosium-samarium orthoferrite single crystals. *Physical Review B*, **91**(10), 104425.
215. Zhao, X., Zhang, K., Xu, K., Man, P., Xie, T., Wu, A., Ma, G., Cao, S. & Su, L. (2016). Crystal growth and spin reorientation transition in $\text{Sm}_{0.4}\text{Er}_{0.6}\text{FeO}_3$ orthoferrite. *Solid State Communications*, **231**, 43-47.
216. Warshi, M. K., Mishra, V., Sagdeo, A., Mishra, V., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2018). Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 . *Ceramics International*, **44**(7), 8344-8349.
217. Tripathi, M., Choudhary, R. J., Phase, D. M., Chatterji, T., & Fischer, H. E. (2017). Evolution of magnetic phases in SmCrO_3 : A neutron diffraction and magnetometric study. *Physical Review B*, **96**(17), 174421.
218. Experimento de DNP para perovskitas $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$, realizado en junio de 2019. Vínculo disponible a partir de enero de 2020. Institut Laue-Langevin (ILL) doi: 10.5291/ILL-DATA.5-31-2645