



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Síntesis y caracterización del nuevo
material con estructura perovskita triple**
 $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$
(R = Gd, Dy; A = Ca, Sr; x = 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5)

Jorge Andres Cardona Vasquez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2022

**Síntesis y caracterización del nuevo
material con estructura perovskita triple
 $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$
(R = Gd, Dy; A = Ca, Sr; x = 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5)**

Jorge Andres Cardona Vasquez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:

Ph.D. Jairo Roa Rojas

Línea de Investigación:

Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos y Compuestos

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2022

Dedicado a quien más que una tía, fue mi segunda madre.



Mary Vásquez

15/08/1964 – 23/11/2021

Aunque el adagio popular dice que madre no hay sino una, gracias a ella, siempre sentí que la vida me había dado un poco más.

Su partida fue repentina y muy temprana, pero en mi mente siempre guardaré el recuerdo de su alegría, su bondad y su incansable dedicación a la familia.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



JORGE ANDRES CARDONA VASQUEZ

Fecha 18-3-2022

Agradecimientos

Cada paso que doy en mi vida es motivado e impulsado por mi familia, por esta razón, le agradezco a cada uno de ellos su amor y apoyo incondicional, especialmente a mi padre Jaime Cardona y a mi madre Cilia Vásquez.

Al profesor Dr. Jairo Roa Rojas, quien no se limitó a su rol académico como director de tesis, sino que fue un soporte y un respaldo fundamental para lograr la exitosa conclusión de mi trabajo. De igual manera agradezco al profesor Dr. David Arsenio Landinez Téllez por las amenas discusiones y todos los valiosos aportes hizo a mi formación y a mi tesis. Me siento afortunado de haber conocido y trabajado con estos excelentes docentes. Su ejemplo es una inspiración para ejercer la docencia.

A lo largo de estos años de doctorado, hubo momentos dulces y momentos amargos, pero siempre conté con la compañía y el amor de alguien que estuvo a mi lado para celebrar en los buenos y soportarme en los no tan buenos. Por esto y mucho más le agradezco a la compañera que elegí para mi vida, Nathaly Segura gracias por brindarme tu amor constante e incondicional y vivir a mi lado todo este proceso.

Al Grupo de Física de Nuevos Materiales del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia, a cada uno de sus miembros que directa o indirectamente aportaron a mi trabajo. De manera especial, quisiera mencionar a mis compañeros y colegas, pero sobre todo amigos Dr. Javier Alonso Cuervo Farfán y Dr. Jorge Ignacio Villa Hernández quienes aportaron a mi tesis con su tiempo, esfuerzo y conocimiento.

A la facultad de ingeniería, al departamento de física y a la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, ya que gracias a su infraestructura y al soporte institucional pudo ser llevado a cabo mi trabajo de investigación.

A Colciencias que por medio de la convocatoria 727 de 2015 financió parcialmente mis estudios de doctorado y a Colfuturo operador académico y financiero de dicha convocatoria.

Resumen

Síntesis y caracterización del nuevo material con estructura perovskita triple $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr; x = 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5)

El presente trabajo muestra un detallado estudio de materiales basados en manganitas de tierras raras $RMnO_3$ (R = ion de tierras raras). En la literatura hay diversos reportes que muestran que las propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas, y ópticas de estos materiales, dependen de la naturaleza del ion de tierras raras, así como de su tamaño. Tomando como punto de partida las manganitas de tierras raras con gadolinio (Gd) y disprosio (Dy), se realizaron sustituciones en las posiciones de los iones R y Mn para dar lugar a la familia de materiales dada por la fórmula genérica $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, donde A un ion alcalinotérreo (Ca o Sr) y x determina el grado de sustitución de iones de cobalto (Co) en las posiciones de los iones de manganeso (Mn). Estas sustituciones buscaban fundamentalmente inducir estados de valencia mixta en los iones Mn, para generar ferromagnetismo en los materiales, de igual manera, se buscaba reforzar este comportamiento con la introducción de iones Co en las posiciones Mn.

La síntesis de los materiales se realizó por medio de la técnica de reacción de estado sólido convencional, partiendo de precursores de alta pureza (>99%) disponibles comercialmente. Por medio de la técnica de difracción de rayos X se realizó el seguimiento de la evolución del proceso de síntesis. Este análisis mostró que a partir de un tratamiento térmico con temperaturas máximas de 1473 K es posible la obtención de fases de alta pureza y cristalinidad para todos los materiales estudiados.

La caracterización estructural del sistema se llevó a cabo por medio del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción medidos sobre las muestras finales, observando que todos los materiales de la familia presentan una simetría ortorrómbica con grupo

espacial Pbnm (No. 62). Así mismo, el refinamiento permitió estudiar el comportamiento de los parámetros de red, distorsiones y rotaciones octaédricas del sistema, evidenciando la estabilización estructural (aumento del grado de simetría) de los materiales al aumentar el radio iónico del ion A o aumentar el grado de sustitución x , acercando la celda unitaria a la simetría tetragonal.

El comportamiento magnético de los materiales fue estudiado por medio de medidas de magnetización en función de la temperatura en ciclos de enfriado a campo cero (ZFC) y de enfriamiento con campo aplicado (FC), observando un carácter paramagnético a temperatura ambiente, con transiciones de fase por debajo de 100 K a estados ferromagnético y antiferromagnético que compiten entre sí, viéndose favorecido el antiferromagnetismo por debajo de 50 K y el ferromagnetismo entre 50 K y 100 K. Finalmente, la respuesta eléctrica de los materiales fue estudiada mediante curvas de impedancia compleja en función de la temperatura en un rango de 70 K a 300 K con frecuencias aplicadas de 100 Hz, 1kHz, 10 kHz y 100 kHz, observando un comportamiento semiconductor en todo el rango de temperatura y transiciones de fase dependientes de la frecuencia asociadas con los mecanismos de transporte y relajación dieléctrica de los materiales.

Palabras clave: Manganita, perovskita, refinamiento Rietveld, susceptibilidad magnética, impedancia compleja.

Abstract

Synthesis and characterization of the new material with triple perovskite structure $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr; x = 0.0, 0.5, 1.0 and 1.5)

This work shows a detailed study of materials based on rare earth manganites $RMnO_3$ (R = rare earth ion). In the literature there are several reports showing that the structural, magnetic, electrical and optical properties of these materials depend on the nature of the rare earth ion, as well as its size. Taking the rare earth manganites with gadolinium (Gd) and dysprosium (Dy) as a starting point, substitutions were made in the positions of the R and Mn ions to give rise to the family of materials given by the generic formula $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, where A binding alkaline earth (Ca or Sr) and x determines the degree of substitution of cobalt (Co) ions at the manganese (Mn) ion positions. These substitutions sought to induce states of mixed valence in the Mn ions, to generate ferromagnetism in the materials, additionally, they sought to reinforce this behavior with the introduction of Co ions in the Mn positions.

Synthesis of the materials was carried out by the conventional solid state reaction technique, starting from commercially available high purity precursors (>99%). Through the X-ray diffraction technique, the evolution of the synthesis process was monitored. This analysis showed that from a thermal treatment with maximum temperatures of 1473 K it is possible to obtain phases of high purity and crystallinity for all materials.

Structural characterization of the system was carried out through the Rietveld refinement of the diffraction patterns measured on the final samples, observing that all the materials of the family present an orthorhombic symmetry with a Pbnm space group (No. 62). Likewise, the

refinement allowed studying the behavior of the lattice parameters, distortions and octahedral rotations of the system, evidencing the structural stabilization (increase in the degree of symmetry) of the materials by increasing the ionic radius of the A ion or increasing the degree of substitution. x , bringing the unit cell closer to tetragonal symmetry.

The magnetic behavior of the materials was studied by means of measurements of magnetization as a function of temperature in zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) loops, observing a paramagnetic character at room temperature, with phase transitions below 100 K to competing ferromagnetic and antiferromagnetic states, showing that the antiferromagnetism being favored below 50 K and ferromagnetism dominates between 50 K and 100 K. Finally, the electrical response of the materials was studied using complex impedance curves as a function of temperature in a range from 70 K to 300 K with applied frequencies of 100 Hz. , 1kHz, 10kHz, and 100kHz, observing semiconductor behavior over the entire temperature range and frequency-dependent phase transitions associated with the dielectric relaxation and transport mechanisms of materials.

Keywords: Manganite, perovskite, Rietveld refinement, magnetic susceptibility, complex impedance.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	XI
Abstract.....	XIII
Lista de figuras.....	XVII
Lista de tablas.....	XXIII
Introducción	1
1. Fundamentos teóricos.....	5
1.1 Perovskita ideal	5
1.2 Rotaciones octaédricas y Perovskitas complejas.....	9
1.3 Manganitas de tierras raras.....	14
1.4 Materiales multiferróicos	18
1.5 Estructura cristalina.....	20
1.5.1 Simetría y materiales cristalinos	20
1.5.2 Grupo espacial No. 62 setting 3 Pbnm.....	23
1.5.3 Materiales policristalinos	25
1.5.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld.	28
1.6 Propiedades magnéticas en materiales policristalinos.....	31
1.6.1 Diamagnéticos.....	32
1.6.2 Paramagnéticos	32
1.6.3 Ferromagnéticos.....	35
1.6.4 Antiferromagnéticos.....	36
1.6.5 Ferrimagnéticos.....	38
1.7 Propiedades eléctricas en materiales policristalinos	39
1.7.1 Aislantes y Dieléctricos.....	41
1.7.2 Conductores.....	42
1.7.3 Semiconductores	43
2. Técnicas experimentales.....	45
2.1 Método cerámico o reacción de estado sólido.....	45
2.2 Difracción de rayos X	50

2.2.1	Refinamiento Rietveld	53
2.3	Magnetización en función de la temperatura	56
2.4	Medidas de impedancia compleja	59
3.	Resultados y análisis	65
3.1	Síntesis y caracterización estructural	65
3.1.1	Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $R_2AMn_3O_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr).....	68
3.1.2	Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0.0; 0.5; 1.0 y 1.5)	74
3.1.3	Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0.0; 0.5; 1.0 y 1.5)	80
3.2	Caracterización magnética	83
3.2.1	Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $R_2AMn_3O_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr)	85
3.2.2	Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0.5; 1 y 1.5)	91
3.2.3	Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0; 0.5; 1 y 1.5)	93
3.3	Caracterización eléctrica	96
3.3.1	Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0; 0.5; 1 y 1.5)	97
3.3.2	Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $GdSrMn_3O_9$..	104
3.3.3	Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ (x = 0; 0.5; 1 y 1.5)	106
3.3.4	Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $DySrMn_3O_9$..	110
4.	Conclusiones y recomendaciones	113
4.1	Conclusiones	113
4.2	Recomendaciones.....	114
A.	Anexo: Producción bibliográfica y participación en eventos	115
	Referencias Bibliográficas.....	129

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1: Número de publicaciones anuales asociadas al término “manganite” en las bases de datos Science Direct (verde) Springer (azul) y American Physical Society (rojo).....	3
Figura 1-1: Representación esquemática de la perovskita ideal.....	6
Figura 1-2: Representación esquemática del empaquetamiento compacto en una perovskita ideal.....	8
Figura 1-3: Representación esquemática de las rotaciones octaédricas en perovskitas. ...	10
Figura 1-4: Efecto de las rotaciones octaédricas sobre los parámetros de red en perovskitas..	11
Figura 1-5: Tipos de ordenamientos catiónicos en perovskitas dobles [39].....	12
Figura 1-6: Representación esquemática de la interacción de superintercambio entre dos cationes Mn^{3+} mediado por aniones O^{2-} [7].....	15
Figura 1-7: Representación esquemática de la interacción de doble intercambio entre dos cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} mediado por aniones O^{2-}	16
Figura 1-8: Representación esquemática del efecto Jahn Teller en los niveles degenerados de orbitales d en Mn^{3+}	17
Figura 1-9: Interacciones principales y de acople en materiales multiferróicos	18
Figura 1-10: Representación esquemática de materiales multiferróicos.....	19

Figura 1-11: Proyección en el plano de los elementos de simetría del grupo espacial Pbnm.	24
Figura 1-12: Imagen superficial del material $Gd_2CaMn_3O_9$ obtenida por microscopía electrónica de barrido.....	26
Figura 1-13: Difracción de Rayos X Por una red cristalina.	29
Figura 1-14: Comportamiento de la susceptibilidad magnética para un material diamagnético.....	32
Figura 1-15: Modelo del comportamiento microscópico de un material paramagnético..	33
Figura 1-16: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material paramagnético.	34
Figura 1-17: Representación esquemática de un material ferromagnético.....	35
Figura 1-18: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material ferromagnético.	36
Figura 1-19: Representación del ordenamiento antiferromagnético mediante diferentes configuraciones.	37
Figura 1-20: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material antiferromagnético.	37
Figura 1-21: Modelo esquemático de un ordenamiento ferrimagnético.....	38
Figura 1-22: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material ferrimagnético.	39
Figura 1-23: Comportamiento de las bandas de valencia y conducción en materiales	40
Figura 1-24: Conductividad eléctrica de diferentes tipos de materiales.....	42
Figura 2-1: Ilustración del método de reacción de estado sólido.	45

Figura 2-2: Secado y pesaje de precursores.....	48
Figura 2-3: Procesos de precalcificación y calcificación de materiales.....	49
Figura 2-4: Procesos de sinterización de materiales.....	50
Figura 2-5: Geometría Bragg – Brentano para difracción de rayos X.....	51
Figura 2-6: Análisis cualitativo del proceso de síntesis familia de materiales Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	51
Figura 2-7: Refinamiento Rietveld de la muestra patrón LaB ₆	54
Figura 2-8: Ensanchamiento instrumental en función del ángulo de Bragg.....	55
Figura 2-9: Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM).....	57
Figura 2-10: Representación gráfica del comportamiento de la señal de entrada $V(t)$ y la respuesta de corriente $I(t)$ en materiales no lineales.....	60
Figura 2-11: Equipos utilizados para la implementación del sistema de medida de las propiedades eléctricas de la familia de materiales R ₂ AMn _{3-x} Co _x O ₉	62
Figura 2-12: Montaje realizado para la medición de la impedancia compleja en función de la temperatura y la frecuencia.	63
Figura 2-13: Portamuestras utilizado para medidas de caracterización eléctrica.	64
Figura 3-1: Representación esquemática de la estructura cristalina de la familia Gd ₂ CaMn _{3-x} Co _x O ₉	66
Figura 3-2: Representación esquemática de la estructura pseudocúbica asociada a la familia R ₂ AMn _{3-x} Co _x O ₉	67
Figura 3-3: Refinamiento Rietveld Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	70
Figura 3-4: Refinamiento Rietveld Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	70

Figura 3-5: Refinamiento Rietveld $Dy_2SrMn_3O_9$.	71
Figura 3-6: Refinamiento Rietveld $Gd_2SrMn_3O_9$.	71
Figura 3-7: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $R_2AMn_3O_9$.	73
Figura 3-8: Representación esquemática de las rotaciones y distorsiones octaédricas en la familia $R_2AMn_3O_9$.	74
Figura 3-9: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.	76
Figura 3-10: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_2CoO_9$.	76
Figura 3-11: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$.	77
Figura 3-12: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$.	78
Figura 3-13: Refinamiento Rietveld $Dy_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.	80
Figura 3-14: Refinamiento Rietveld $Dy_2CaMn_2CoO_9$.	81
Figura 3-15: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$.	81
Figura 3-16: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$.	83
Figura 3-17: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC00.	86
Figura 3-18: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC00.	87
Figura 3-19: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DS00.	87
Figura 3-20: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GS00.	88
Figura 3-21: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC05.	91
Figura 3-22: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC10.	92

Figura 3-23: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC15.....	92
Figura 3-24: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC05.....	94
Figura 3-25: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC10.....	94
Figura 3-26: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC15.....	95
Figura 3-27: Partes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material Gd_2CaMnO_9 en el régimen de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	98
Figura 3-28: Curvas de impedancia (a) real y (b) imaginaria obtenidas para el material $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$ en el régimen de temperatura $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	100
Figura 3-29: Curvas de impedancia (a) real y (b) imaginaria obtenidas para la estequiometría $Gd_2CaMn_{2.0}Co_{1.0}O_9$ en el régimen de temperatura $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	101
Figura 3-30: Componentes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$ en el régimen de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	103
Figura 3-31: Efecto de la presencia de Sr en el sitio del Ca sobre la impedancia (a) real y (b) imaginaria en el material $Gd_2SrMn_3O_9$ en el rango de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$ y bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	104
Figura 3-32: Partes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material Dy_2CaMnO_9 en el régimen de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	106
Figura 3-33: Curvas de impedancia real (a), (b), (c) e imaginaria (e), (f), (g) obtenidas para el material $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, con $x=0.5, 1.0$ y 1.5 en el régimen de temperatura $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.	109

Figura 3-34: Efecto de la presencia de Sr en el sitio del Ca sobre la impedancia (a) real y (b) imaginaria en el material $Dy_2SrMn_3O_9$ en el rango de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$ y bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz. 110

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Diferentes propiedades físicas observadas en materiales tipo perovskita. ...	14
Tabla 1-2: Sistemas cristalinos y redes de Bravais.....	21
Tabla 1-3: Configuraciones del grupo espacial No. 62.....	24
Tabla 1-4: Representaciones de los elementos de simetría del grupo espacial No. 62.....	25
Tabla 1-5: Parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld.....	31
Tabla 2-1: Precursores usados para la síntesis de la familia.....	46
Tabla 2-2: Resultados del refinamiento y parámetros de la fórmula de Caglioti para el difractorómetro PANalytical X'Pert-Pro usado.	55
Tabla 2-3: Masa usadas en las medidas de magnetización en función de la temperatura. 59	59
Tabla 2-4: Geometría de las muestras usadas en las medidas de impedancia compleja en función de la temperatura.....	64
Tabla 3-1: Radios de los iones de tierras raras y alcalino térreos. Cálculo de los radios iónicos efectivos para la posición A de la perovskita.	69
Tabla 3-2: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $R_2AMn_3O_9$	72
Tabla 3-3: Radio iónico efectivo para la familia $R_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$	75
Tabla 3-4: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$	77
Tabla 3-5: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$	82
Tabla 3-6: Momento magnético efectivo de iones magnéticos en el $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$	84

Tabla 3-7: Momento magnético efectivo esperado para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$	85
Tabla 3-8: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_3\text{O}_9$	88
Tabla 3-9: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_3\text{O}_9$	90
Tabla 3-10: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$	93
Tabla 3-11: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$...	93
Tabla 3-12: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$	95
Tabla 3-13: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$.	95
Tabla 3-14: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Gd}_2\text{CaMnO}_9$	99
Tabla 3-15: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_9$	101
Tabla 3-16: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.0}\text{Co}_{1.0}\text{O}_9$	102
Tabla 3-17: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$	104
Tabla 3-18: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Gd}_2\text{SrMn}_3\text{O}_9$	106
Tabla 3-19: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $\text{Dy}_2\text{CaMnO}_9$	107
Tabla 3-20: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para para el material $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$, con $x=0.5$, 1.0 y 1.5	108

Tabla 3-21: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $Dy_2SrMn_3O_9$ 111

Introducción

El rápido avance de la tecnología en la actualidad plantea un gran desafío en la ciencia e ingeniería de materiales, en busca de desarrollar nuevas aplicaciones, mejorar las existentes o para optimizar los procesos para obtención de los materiales cuyas propiedades permiten estas aplicaciones. En este sentido, unos de los materiales que despiertan gran interés en la comunidad científica son los compuestos basados en manganitas de tierras raras, las cuales han sido estudiadas durante varias décadas, pero hasta la fecha siguen encontrándose interesantes comportamientos que alientan a continuar indagando acerca de este tipo de materiales.

Una de las motivaciones propuestas para este trabajo fue la obtención de un material multiferróico que combine propiedades eléctricas y magnéticas aplicables en la tecnología. Al respecto es importante mencionar que los primeros trabajos de investigación en materiales multiferróicos y magnetoeléctricos se remontan a las décadas de los 50's y 60's del siglo XX, pero recientemente el interés en este tipo de materiales ha resurgido debido a sus posibles aplicaciones en múltiples áreas de la ciencia y la tecnología [1]. La coexistencia y el acoplamiento de las propiedades ferróicas dotan a estos materiales de un grado más de libertad, al permitir combinar y controlar simultáneamente los estados de polarización eléctrica y magnética, haciéndolos muy interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo en nuevas memorias que combinen campos eléctricos y magnéticos para las operaciones de lectura y escritura.

Para el estudio de dichas propiedades, actualmente se fabrican materiales tipo compósito que combinan propiedades ferróicas a partir de fases que presentan por separado las propiedades buscadas [2], [3]. Otro tipo de materiales multiferróicos estudiado está constituido por aquellos en los que mediante sustitución o dopado se incluyen iones

asociados a características magnéticas en un material ferroeléctrico o de forma similar la sustitución de iones asociados a propiedades eléctricas en materiales magnéticos [4]. Una clase de estudio que ha tomado fuerza en los últimos años es la predicción de posibles materiales multiferróicos y sus propiedades a partir de análisis teóricos de las estructuras cristalinas de éstos mediante primeros principios (Ab Initio) o teoría del funcional densidad (DFT), entre otros métodos [5], [6].

Las manganitas con estructura perovskita han estado bajo intensa investigación durante más de dos décadas, debido a que, además de la ciencia que encierra este tipo de materiales, éstas también presentan interesantes propiedades, como por ejemplo la magnetorresistencia colosal, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, multiferroicidad, entre otras, dando lugar a una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas. Pero las manganitas de tierras raras más estudiadas y reportadas son las asociadas al ion lantano mientras las versiones de Gd y Dy se han estudiado mucho menos y todavía hay cosas por descubrir. Por otro lado, en este trabajo, el dopaje está en el sitio de Mn además del habitual en otros estudios que es el lugar del ion de tierras raras. La Figura 1 muestra el número de publicaciones anuales de algunas de las bases de datos más relevantes en el área de las ciencias y la tecnología asociadas al término manganita en inglés (manganite). En la gráfica podemos notar que en estas bases de datos se publican anualmente cientos de artículos asociados al término “manganite” lo que permite verificar la relevancia y actualidad del tema, a pesar de ser un tópico estudiado por décadas.

El presente documento presenta un detallado estudio de la estructura de los materiales tipo perovskita triple, dados por la fórmula genérica $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ de la familia de compuestos conocidos como manganitas de tierras raras, donde hemos apostado por la combinación de dos interesantes aspectos en materiales de este tipo. Por un lado, en la posición del ion de tierra rara se han combinado los iones trivalentes de tierra rara con iones divalentes alcalinotérreos, lo que produce la aparición valencia mixta en los iones de manganeso (Mn^{3+} y Mn^{4+}) en la estructura, dando lugar a interesantes propiedades debido a los mecanismos de intercambio que resultan a causa de esta combinación. De igual manera, en la posición del Mn, dentro la estructura perovskita se realiza la sustitución parcial por iones cobalto

(Co), en busca de favorecer un carácter ferromagnético en la familia de materiales estudiados.

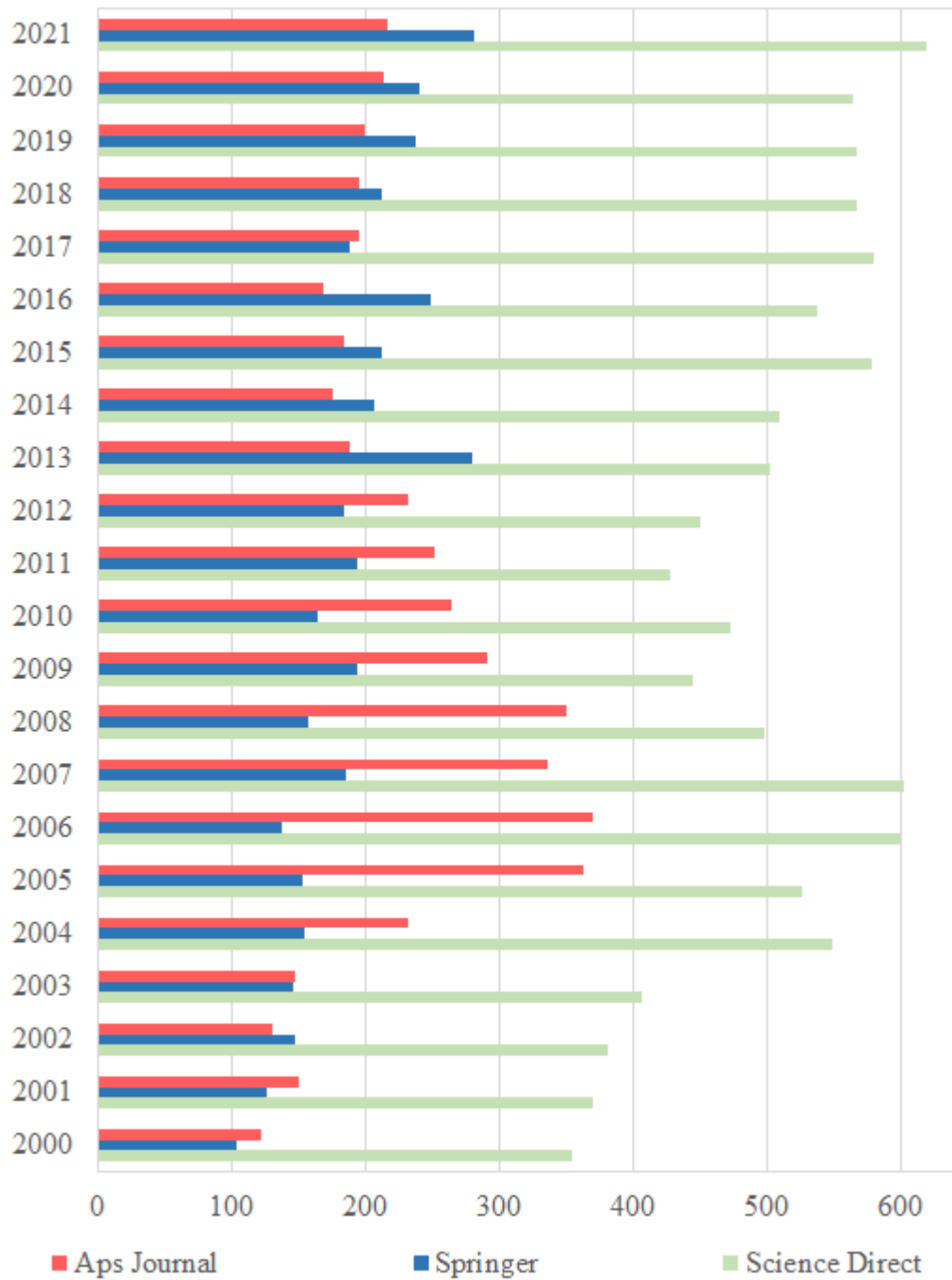


Figura 1: Número de publicaciones anuales asociadas al término “manganite” en las bases de datos Science Direct (verde) Springer (azul) y American Physical Society (rojo).

En la familia de materiales $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, x representa el grado de sustitución de iones de cobalto en las posiciones de manganeso, R representa un ion de tierras raras y, particularmente en nuestro caso, los iones de gadolinio (Gd) y disprosio (Dy). Finalmente, A representa un ion alcalino terreo, de los cuales hemos escogido calcio (Ca) y estroncio (Sr), ya que son elementos con una considerable abundancia y, al no ser contaminantes o tóxicos, resultan muy atractivos en la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas amigables con el medio ambiente, lo cual se ha constituido en un reto para la comunidad científica en la actualidad.

1. Fundamentos teóricos

Este primer capítulo tiene como objetivo definir los conceptos básicos que serán usados en el desarrollo del documento. Se abordarán temas relacionados con el tipo de estructura cristalina de los materiales y las principales propiedades eléctricas y magnéticas que posteriormente serán la base de la discusión de los resultados presentada en el tercer capítulo.

1.1 Perovskita ideal

Originalmente, el término perovskita fue dado a un mineral descubierto por el mineralogista Gustav Rose en los montes Urales. Este mineral es el CaTiO_3 y de forma similar a la de otros minerales, éste da nombre a toda una familia de materiales que comparten características en su estructura cristalina. A estos materiales que pueden tener origen mineral o sintético se les conoce como perovskitas [7].

Las perovskitas son materiales cerámicos asociados con la fórmula general ABX_3 derivada de la composición de la perovskita (CaTiO_3), pero vale la pena mencionar que no todos los materiales que cumplen con esta fórmula son perovskitas. Además de tener esta composición general, las perovskitas también tienen una estructura cristalina particular en la que sus componentes ocupan posiciones bien definidas dentro ésta. La estructura tipo perovskita ideal tiene una base cúbica en la que se ordenan sus iones, en la literatura existen dos representaciones comunes como se muestra en la Figura 1-1 [8]. En la Figura 1-1.a se ve una representación en la que el catión B se encuentra en el centro de un cubo, los cationes A en los vértices de éste y los aniones oxígeno se encuentran en el centro de las caras. En esta representación es fácil observar que los cationes B tienen una coordinación octaédrica con los 6 oxígenos más próximos. La Figura 1-1.b corresponde a la representación más

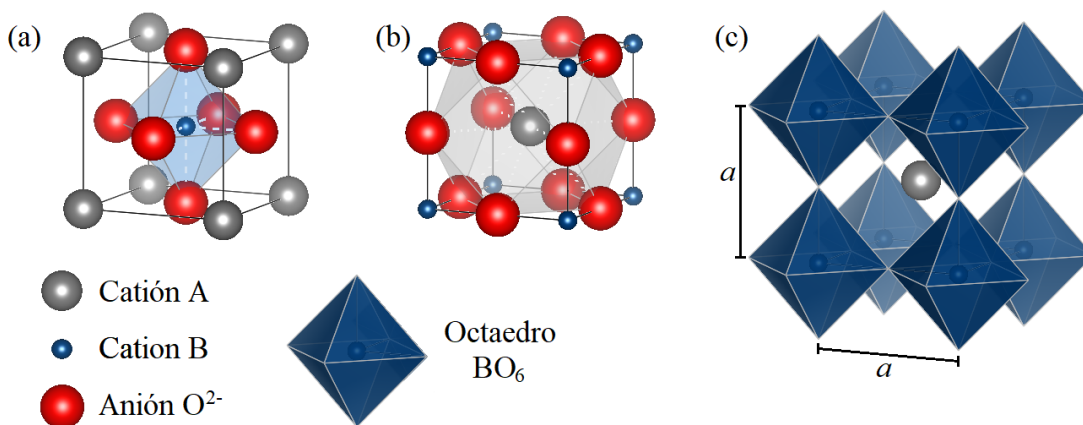


Figura 1-1: Representación esquemática de la perovskita ideal. (a) Representación con el catión B en el centro de la estructura, aquí se muestra la coordinación octaédrica de los cationes B con los aniones oxígeno más cercanos. (b) Representación con el catión A en el centro de la estructura, aquí se muestra la coordinación octaédrica de los cationes B con los aniones oxígeno más cercanos. (c) Representación octaédrica de la estructura tipo perovskita ideal [39].

usada para este tipo de materiales, allí se ve un catión A en el centro del cubo, los cationes B en los vértices y los oxígenos ocupando las posiciones intersticiales. Aquí observamos que el catión A tiene coordinación cubo-octaédrica con 12 oxígenos. Asociado a esta representación, suelen remplazarse los cationes B y los aniones por octaedros BO_6 como se observa en la Figura 1-1.c. Esta representación es conveniente dado que muchas de las propiedades observadas en las perovskitas están estrechamente ligadas a estos octaedros [7].

Las perovskitas han generado gran interés durante las últimas décadas gracias a la gran variedad de propiedades que presentan y sus posibles aplicaciones en el ámbito tecnológico [8]. Lo anterior se debe a que las posiciones A y B son ocupadas por cationes metálicos, con la restricción de que el radio iónico del catión A debe ser mayor al del catión B, permitiendo una enorme cantidad de combinaciones posibles para esta estructura [9]. Comúnmente la posición A es ocupada por iones alcalinotérreos o de tierras raras dado que son los que presentan mayores radios iónicos, así mismo, la posición B es ocupada por metales de transición y dependiendo del radio iónico del catión A, es posible que también se usen tierras raras en la posición B. Finalmente, X es un ion no metálico comúnmente ocupado por carbono, oxígeno, nitrógeno, boro o flúor [7]. En el presente trabajo centra el interés en los óxidos con estructura tipo perovskita donde la posición X es ocupada por el ion O^{2-} , por lo que de aquí en adelante se hará referencia a las perovskitas mediante la fórmula ABO_3 .

En las perovskitas existe una estrecha relación entre las propiedades físicas y químicas, y dada la relativa facilidad que existe para la elección de los iones que ocupan las posiciones A y B, se podría decir, que de cierta manera se pueden modificar de manera controlada las propiedades de un material mediante la sustitución parcial o total de uno de sus iones constituyentes [7]. Evidentemente no es posible constituir una perovskita combinando iones y cationes arbitrariamente, ya que, además de la restricción en el radio de los iones que ocupan las posiciones A y B, también debe satisfacerse la condición de que la estructura debe ser electrónicamente neutra y, por lo tanto

$$q_A + q_B + 3q_X = 0 \quad (1.1)$$

donde q_A , q_B y q_X son las cargas asociadas a la valencia del ion correspondiente para A, B y X respectivamente. En el caso de los óxidos con estructura perovskita, el oxígeno se encuentra en la estructura con valencia -2 y por lo tanto la ecuación (1.1) puede escribirse como

$$q_A + q_B = 6 \quad (1.2)$$

Como veremos más adelante, la ecuación (1.2) puede extenderse debido a que la estructura de perovskita ideal suele volverse más complicada dependiendo de los iones que ocupen las posiciones A y B, o como suele ser común, cuando iones de distinta naturaleza comparten la misma posición dentro de la estructura, pero en todos los casos debe cumplirse que la carga neta de las perovskitas sea nula.

Desde el punto de vista de la estructura cristalina, un indicador numérico comúnmente utilizado en la literatura para evaluar la posibilidad de que un determinado grupo de iones dé lugar a una perovskita, es un valor calculado inicialmente por Goldschmidt, conocido como factor de tolerancia. Para obtener este factor, Goldschmidt analizó la relación geométrica entre la base cúbica de lado a como se muestra en la Figura 1-1 para la estructura de perovskita ideal y los radios iónicos (o distancias de enlace catión-anión), para lograr un empaquetamiento compacto en la estructura.

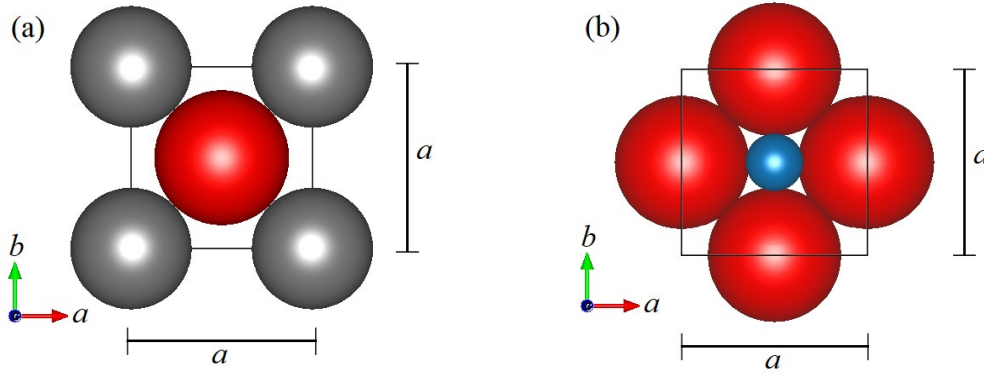


Figura 1-2: Representación esquemática del empaquetamiento compacto en una perovskita ideal. (a) Cara superior Figura 1-1.a. Para obtener el empaquetamiento compacto, la suma del diámetro del anión oxígeno (rojo) más los radios de los dos cationes A (gris) en las esquinas opuestas de la cara deben ser iguales a la diagonal de dicha cara $\sqrt{2}a$. (b) Cara superior Figura 1-1.b [39]. En este caso el diámetro del catión B (azul) más los radios de los dos oxígenos en los lados opuestos deben ser iguales a las aristas del cubo.

Para obtener la expresión del factor de tolerancia, nos referiremos a la Figura 1-2.a, donde evaluaremos el empaquetamiento compacto de una de las caras de la perovskita simple centrada en B (Figura 1-1.a). Se puede observar que a lo largo de una de las diagonales se cumple que

$$2(r_A + r_O) = \sqrt{2}a \quad (1.3)$$

donde r_A y r_O corresponden a los radios del catión A y del anión oxígeno respectivamente y a es el parámetro de red (arista del cubo) de la perovskita. Ahora, si observamos la Figura 1-2.b que corresponde a la cara superior de la perovskita ideal centrada en A (Figura 1-1.b), a lo largo de la línea central de las caras se observa que

$$2(r_B + r_O) = a \quad (1.4)$$

Aquí r_B corresponde al radio del catión B. Combinando las ecuaciones (1.3) y (1.4) tenemos

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}} = r_B + r_O \Rightarrow \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (1.5)$$

Por lo tanto, para la estructura ideal de perovskita simple, esta relación toma el valor de 1, pero es posible obtener distintos valores para este factor de tolerancia. Dicho valor puede

ser utilizado como un indicador del tipo de simetría que tendrá el material formado por los iones evaluados [9]. El factor de tolerancia de Goldschmidt se define como

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.6)$$

De acuerdo con Goldschmidt, para que sea posible la formación de una perovskita, es necesario que el factor de tolerancia sea cercano a 1, es decir, las perovskitas pueden alejarse ligeramente de la estructura ideal, pero siempre se mantendrán ligadas a ésta [7]. Es conocido que, si el factor de tolerancia es mayor que 1, la estructura deja de ser tipo perovskita y tiende a ser de tipo hexagonal, de igual manera, a medida que el factor de tolerancia disminuye, tienden a formarse estructuras de menor simetría como la tetragonal u ortorrómbica hasta valores mayores a 0.7 para este factor [9].

1.2 Rotaciones octaédricas y Perovskitas complejas

La estructura de perovskita ideal descrita en la sección anterior puede cambiar con facilidad por múltiples razones, algunas de las cuales son las rotaciones octaédricas, la combinación de iones en las posiciones de la perovskita ideal, o deficiencias de oxígeno en la posición X. Cualquiera de estos factores afectará la periodicidad de la estructura modificando así uno o más de los parámetros de red y, por lo tanto, cambiará su simetría [10].

Como se vio en la Figura 1-1, en las perovskitas ideales la simetría es cúbica y, por lo tanto, resulta trivial elegir el origen de coordenadas, pero éste suele escogerse en uno de los octaedros BO_6 y los ejes cristalográficos a , b y c se establecen con las direcciones cartesianas comunes y su magnitud es dada por la distancia entre octaedros vecinos. En las perovskitas complejas y en las perovskitas con rotaciones octaédricas no resulta conveniente la elección de los ejes cristalográficos de este mismo modo, ya que, en la búsqueda de obtener una celda unitaria lo más simple posible, suelen elegirse de otras formas, teniendo en cuenta criterios de simetría [9]. Cuando hablamos de rotaciones o inclinaciones octaédricas, éstas se analizan respecto a los ejes cristalográficos de la perovskita ideal, aunque la estructura del material esté definida de otra manera, así, se obtiene una aproximación “cúbica” que se denomina pseudo-perovskita [11]. Los ejes de la pseudo-perovskita sirven como ejes de rotación para

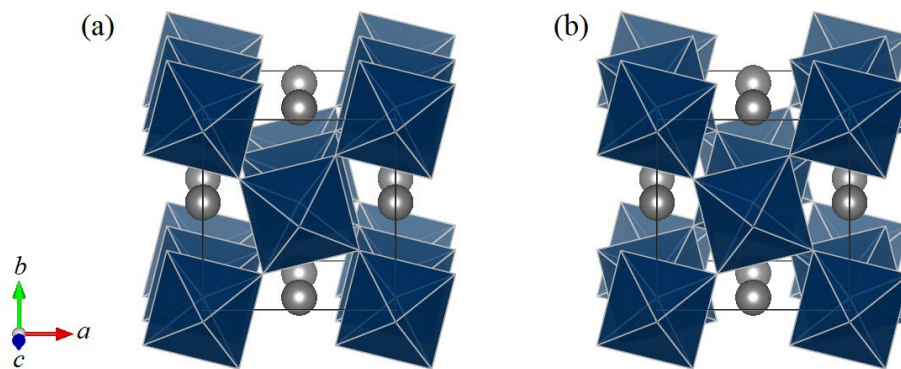


Figura 1-3: Representación esquemática de las rotaciones octaédricas en perovskitas. (a) Rotaciones en fase respecto al eje c. (b) Rotaciones en antifase respecto al eje c [39].

los octaedros BO_6 y se clasifican de acuerdo con la forma en la que actúan a lo largo de dicho eje sobre octaedros consecutivos, de tal manera que si rotan en la misma dirección se conoce como una rotación en fase y si los rotan en direcciones contrarias, se conocen como rotaciones en antifase. La Figura 1-3 muestra esquemáticamente los tipos de rotaciones simples que pueden presentarse respecto uno de los ejes cristalográficos en las perovskitas. La combinación de rotaciones alrededor de distintos ejes se detallará posteriormente.

En la Figura 1-3.a se observan rotaciones en fase respecto al eje c. En ésta se observan tres planos consecutivos que han rotado en la misma dirección. En la Figura 1-3.b se observan rotaciones en antifase respecto al eje c, observando cómo el plano de la parte frontal de la imagen rota en un sentido y el plano siguiente rota en sentido contrario y permitiendo así distinguir fácilmente que el tercer plano nuevamente rota en la misma dirección del primero, generando una disposición alternada de los octaedros que rotan en antifase. En la Figura 1-3 podemos observar que en las direcciones perpendiculares al eje de rotación se producen distorsiones en el arreglo de los octaedros, es decir, la rotación respecto a uno de los ejes causa que en las otras direcciones los octaedros no permanezcan alineados uno junto al otro, lo que altera la periodicidad y por lo tanto duplica el parámetro de red como se observa en la Figura 1-4.

Las rotaciones octaédricas tienen una importancia fundamental en el análisis de las perovskitas para la determinación de la estructura cristalina de manera más precisa, dado que establece restricciones para el tipo de simetría posible y afecta el tipo de reflexiones

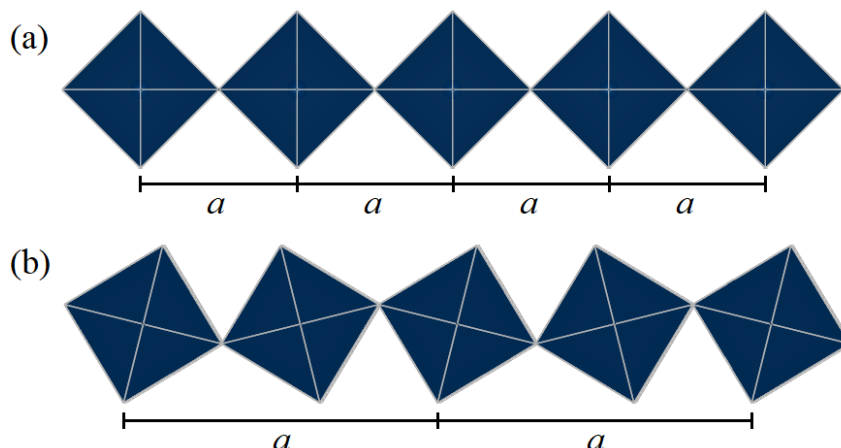


Figura 1-4: Efecto de las rotaciones octaédricas sobre los parámetros de red en perovskitas. (a) En una perovskita ideal, es simple definir la periodicidad de la red, puesto que comúnmente se utilizan los centros de los octaedros (cationes B) como vértices del cubo, de tal manera que la distancia entre los centros de dos octaedros consecutivos corresponde al parámetro de red. (b) Las rotaciones octaédricas producen que los octaedros consecutivos se inclinen en direcciones contrarias y, por lo tanto, la periodicidad del arreglo estará dada entre los octaedros que se han inclinado en la misma dirección, tal que el parámetro de red se verá prácticamente duplicado con respecto a la estructura sin distorsiones [11].

observadas en experimentos de difracción [11]. En una sección posterior se profundizará en las herramientas matemáticas asociadas al análisis de las rotaciones octaédricas y sus implicaciones en la estructura cristalina.

Hasta el momento nos hemos referido a las perovskitas sólo mediante la fórmula ABO_3 , pero en la práctica es posible obtener perovskitas derivadas de ésta al combinar diferentes iones en las posiciones A, B o X, lo que genera estructuras cuya periodicidad resulta más complicada que la de las perovskitas simples o la perovskita ideal. Éstas se conocen como perovskitas complejas y comprenden un gran número de variaciones respecto a la fórmula genérica ABO_3 . El caso más simple es el de las perovskitas dobles que se usará como ejemplo en este documento, para las cuales es posible que la posición B sea ocupada por un único ion mientras se alternan dos cationes en la posición A, generando así sitios distinguibles A y A'. En este caso la fórmula asociada estará dada por $AA'B_2O_6$. El caso similar en el que la posición A es ocupada por un único ion mientras la posición B se comparte por iones diferentes, de modo que la alternancia se dará entre los octaedros BO_6 , generando un tipo de perovskita doble dada por $A_2BB'O_6$.

Cuando dos iones comparten una misma posición, existen múltiples formas en las que estos iones pueden ordenarse dentro de la estructura en busca de lograr la configuración de mínima energía [7]. De acuerdo con la literatura, existen tres tipos de ordenamiento posibles para los cationes que comparten una de las posiciones en las perovskitas dobles. El primero de ellos es un ordenamiento alternado conocido como *rock salt* (roca de sal), por su similitud con el ordenamiento de los iones en los cristales de NaCl. El segundo es el ordenamiento por planos o láminas y, finalmente, el ordenamiento por columnas (o filas). La Figura 1-5 muestra cómo se ven estos ordenamientos en las perovskitas dobles $AA'B_2O_6$ y $A_2BB'O_6$. Otra posibilidad es que los cationes no sigan ninguno de estos patrones, en una distribución común que tiene lugar cuando es el sitio A el que se comparte, aunque también se observa cuando la diferencia de valencia entre los iones B y B' es menor que 3 [10].

En los casos en los que se observa alguno de los tipos de ordenamiento, la literatura reporta que en las perovskitas dobles del tipo $AA'B_2O_6$ se favorece el ordenamiento por planos (Figura 1-5.c), ya que esto reduce las tensiones sobre los enlaces con los aniones que generaría una disposición alternada con cationes de diferente tamaño, mientras que, en las

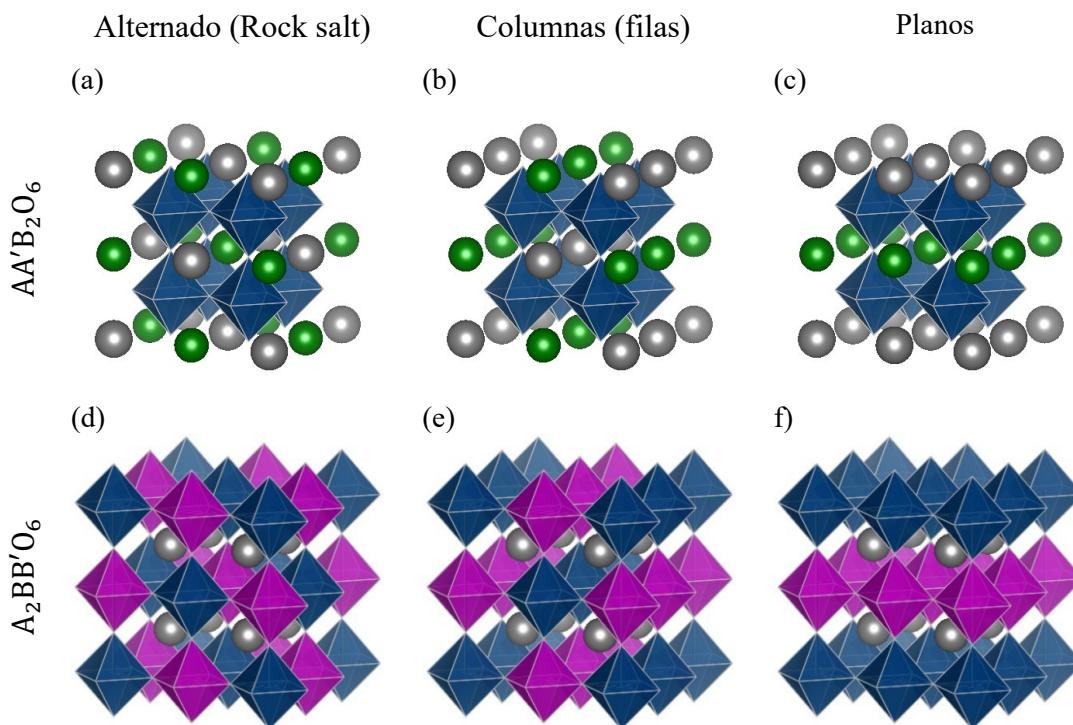


Figura 1-5: Tipos de ordenamientos cationicos en perovskitas dobles [39].

perovskitas de tipo $A_2BB'O_6$, es más común observar un ordenamiento alternado de tipo rock salt (Figura 1-5.d) dado que el catión B es el ion de menor tamaño en la estructura cristalina [12].

La descripción más general para los óxidos con estructura perovskita compleja permite que las dos posiciones catiónicas A y B sean compartidas por diferentes iones en fracciones distintas denominadas ocupación, tal que este tipo de materiales puede expresarse mediante la siguiente fórmula general



donde x y y corresponden a las fracciones ocupadas por los iones A' y B' respectivamente dentro de la estructura. En las perovskitas dobles, y en general en las perovskitas complejas, se debe satisfacer la condición expresada en la ecuación (1.1), es decir, la carga neta del material debe ser nula, por lo tanto, en el caso de los óxidos tipo perovskita compleja tenemos

$$(1-x)q_A + xq_{A'} + (1-y)q_B + yq_{B'} = 6 \quad (1.8)$$

y por lo tanto en el caso de las perovskitas dobles

$$\begin{aligned} q_A + q_{A'} + 2q_B &= 12 \\ 2q_A + q_B + q_{B'} &= 12 \end{aligned} \quad (1.9)$$

De forma similar, en el caso de las perovskitas complejas la interpretación del factor de tolerancia de Goldschmidt es el mismo al descrito para la perovskita ideal, pero en este caso, dado que las posiciones A y B están compartidas por diferentes iones, deberá tenerse en cuenta las fracciones de cada ion en el cálculo y por lo tanto se obtendrá un radio iónico medio para cada posición, es decir

$$\bar{r}_A = (1-x)r_A + xr_{A'} ; \quad \bar{r}_B = (1-y)r_B + yr_{B'} \quad (1.10)$$

Entonces, combinando las ecuaciones (1.6) y (1.10), el factor de tolerancia para una perovskita compleja estará dado por

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_O}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)} = \frac{(1-x)r_A + xr_{A'} + r_O}{\sqrt{2}[(1-y)r_B + yr_{B'} + r_O]} \quad (1.11)$$

Gracias a la relativa facilidad que ofrece la estructura de tipo perovskita para combinar diferentes iones, en la literatura se encuentran materiales con esta estructura, presentando diferentes e interesantes propiedades aplicables a nivel tecnológico. Por esta razón, a pesar de llevar varias décadas bajo continua investigación, las perovskitas actualmente siguen siendo un tema relevante para la comunidad científica, tanto para la aplicación de las propiedades reportadas, como en la búsqueda de nuevas propiedades o combinaciones de éstas. La tabla 1 muestra algunos ejemplos de la variedad de propiedades que han sido reportadas para materiales con estructura tipo perovskita.

Tabla 1-1: Diferentes propiedades físicas observadas en materiales tipo perovskita [7].

Propiedad	Materiales	Propiedad	Materiales
Constante dieléctrica colosal	$CaCu_3Ti_4O_{12}$	Ferromagnéticos	$GdTiO_3$
	$SrCu_3Ti_4O_{12}$		$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
	$La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$		$La_{2/3}Sr_{1/3}CoO_3$
Piro/Piezo/Ferroeléctricos	$BaTiO_3$	Antiferromagnéticos	$LaMnO_3$
	$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$		$CaMnO_3$
	$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$		Ca_2MnWO_6
Multiferróicos	$BiFeO_3$	Ferrimagnéticos	$CaCu_3Fe_4O_{12}$
	$BiMnO_3$		Sr_2FeMoO_6
	$TbMnO_3$		Sr_2CrWO_6
Moduladores electro-ópticos	$LiNbO_3$	Vidrios de espín	$NaMn_3V_4O_{12}$
	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$		$LaMn_3Ti_4O_{12}$
Superconductores	$YBa_2Cu_3O_{6.95}$	Magnetorresistivos (colosal o gigante)	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
	$La_{1.84}Sr_{0.16}CuO_4$		$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$
	$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10}$		$Pr_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$

1.3 Manganitas de tierras raras

En las secciones anteriores se habló en general de los materiales con estructura tipo perovskita, mencionando lo atractiva que resulta esta estructura a la hora de diseñar materiales aplicables a la tecnología. Ahora se centrará la atención en aquellos materiales donde la posición B de esta estructura es ocupada total o parcialmente por iones de

manganeso, en la familia de perovskitas conocidas como manganitas que, durante varias décadas, han atraído el interés de diferentes sectores de la investigación en ingeniería, ciencia y tecnología de materiales, debido a las facilidades que ofrece el manganeso por la variedad de estados de valencia que tiene este elemento y a las interacciones de intercambio asociadas a los iones de este material [13]. De igual manera, desde principios de siglo se ha dado un auge creciente en la investigación acerca de manganitas de tierras raras, es decir, aquellas manganitas con estructura perovskita donde la posición A es ocupada por cationes de tierras raras ReMnO_3 (Re = ion de tierras raras). La principal motivación para el estudio de estos materiales se ha fundamentado en que varios de estos materiales presentan un comportamiento multiferrómico [14].

En las manganitas de tierras raras ReMnO_3 se han observado propiedades multiferrómicas en las que se combinan diferentes tipos de antiferromagnetismo y ferroelectricidad. En este tipo de compuestos el carácter antiferromagnético está estrechamente ligado a las interacciones de superintercambio entre los cationes Mn^{3+} mediado por los aniones O^{2-} . En la Figura 1-6 se muestra esquemáticamente el mecanismo de superintercambio, donde podemos observar cómo esta interacción genera el ordenamiento antiferromagnético de los iones Mn^{3+} . Aquí el acoplamiento antiparalelo entre los espines del manganeso es mediado por la interacción de los orbitales d del manganeso con los orbitales p (llenos en la dirección del enlace) del oxígeno que sirven de puente [7].

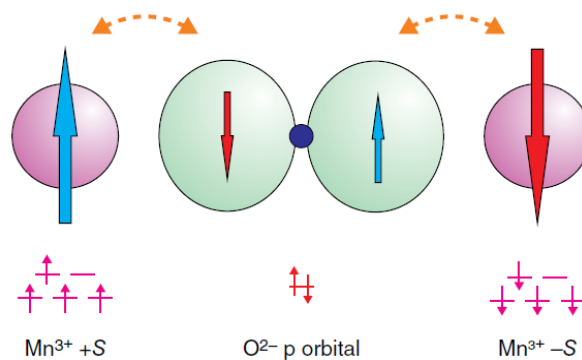


Figura 1-6: Representación esquemática de la interacción de superintercambio entre dos cationes Mn^{3+} mediado por aniones O^{2-} [7].

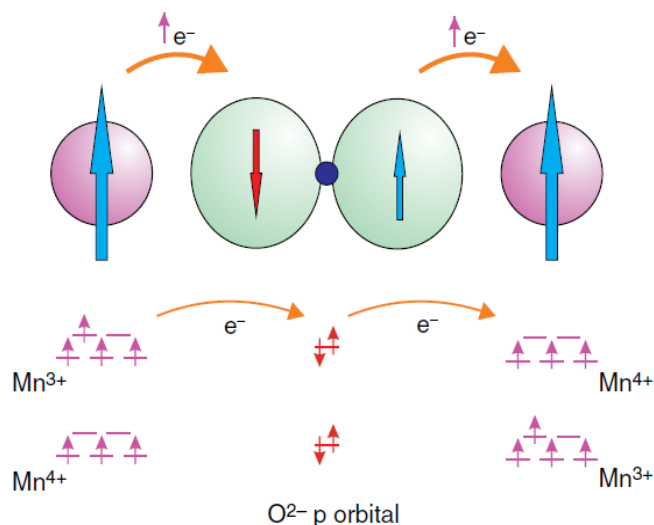


Figura 1-7: Representación esquemática de la interacción de doble intercambio entre dos cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} mediado por aniones O^{2-} . El catión Mn^{3+} , a la izquierda, transfiere un electrón con espín hacia arriba a un orbital p del oxígeno, que simultáneamente transfiere un electrón con espín hacia arriba, a un orbital vacío en el catión receptor Mn^{4+} [7].

Al introducir iones divalentes (Ca^{2+} y Sr^{2+}) en las posiciones de los iones de tierras raras (Gd^{3+} y Dy^{3+}) se induce la aparición de valencias mixtas en el manganeso, dando lugar a estados de oxidación Mn^{3+} y Mn^{4+} , de manera que, para garantizar el balance electrónico del compuesto, por cada ion divalente en la estructura debe existir un ion Mn^{4+} que compense la carga total de acuerdo con la ecuación (1.9). Este cambio posibilita la aparición de ferromagnetismo en los materiales, ya que entre estos iones de manganeso la interacción dominante deja de ser el superintercambio y pasa a ser el doble intercambio que se muestra en la Figura 1-7.

En la interacción de doble intercambio sigue siendo fundamental la mediación de los orbitales p del oxígeno. En este caso, cuando un ion Mn^{3+} (derecha) transfiere uno de sus electrones al oxígeno, dado que los orbitales que participan en el enlace están llenos (en la dirección del enlace), éste se ve obligado a entregar inmediatamente un electrón al ion Mn^{4+} . De este modo, el acoplamiento ferromagnético se da debido a que el electrón que pasa del O^{2-} al Mn^{4+} debe tener la misma orientación de espín que el electrón que salta del Mn^{3+} al O^{2-} , ya que de no ser así, el orbital p del oxígeno quedaría ocupado por dos electrones con la misma orientación del espín, violando el principio de exclusión de Pauli. Así, los dos

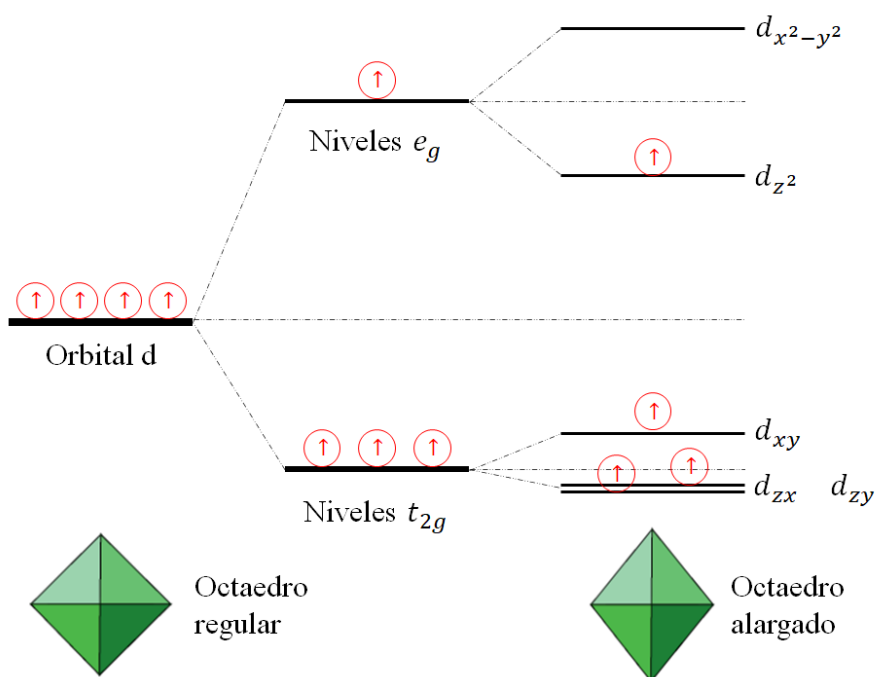


Figura 1-8: Representación esquemática del efecto Jahn Teller en los niveles degenerados de orbitales d en Mn³⁺.

iones de manganeso, enlazados con el oxígeno que sirve de puente para el doble intercambio, estarán acoplados ferromagnéticamente.

Otro efecto importante observado en las manganitas que contienen Mn³⁺ es el efecto Jahn Teller, por el cual los octaedros MnO₆ sufren distorsiones, alargándose en una de las direcciones de sus ejes de simetría. En general, este efecto puede darse para diferentes metales de transición y causar tanto alargamiento como compresión en los octaedros MO₆ (M = metal de transición). Los iones susceptibles a este efecto suelen llamarse iones Jahn Teller y se caracterizan por tener un número impar de electrones en los orbitales d. La Figura 1-8 muestra como la separación de los niveles degenerados en los orbitales d del manganeso da lugar a esta deformación.

En un octaedro regular, los niveles de energía de los electrones en el orbital d se dividen en dos grupos por efecto del campo cristalino: un subnivel triplemente degenerado de menor energía, denominado t_{2g}, que consta de los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}, y un subnivel superior doblemente degenerado denominado e_g, que consta del par de orbitales d_{x²-y²} y d_{z²} (Figura

1-8). Un ion de Mn^{3+} tendrá un estado fundamental degenerado porque hay dos distribuciones electrónicas equivalentes posibles, donde tres electrones ocupan los subniveles t_{2g} y un electrón puede ocupar cualquiera de los niveles e_g indistinguibles entre sí. El efecto Jahn Teller de alargamiento de los octaedros MnO_6 elimina parcialmente esta degeneración al separar los niveles e_g (también los t_{2g} pero su separación es menos significativa) [7].

1.4 Materiales multiferróicos

Los materiales multiferróicos son aquellos en los que se observa la coexistencia de más de un estado de polarización espontánea de carácter eléctrico, magnético, térmico o mecánico. Estos estados pueden ser ferroelectricidad, antiferroelectricidad, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, ferroelasticidad, piezoelectricidad y piroelectricidad, entre otros. La existencia de dos o más parámetros de orden en un mismo material genera fenómenos físicos novedosos e interesantes y abre la posibilidad a nuevas aplicaciones o al desarrollo de las aplicaciones actuales, por lo que el estudio de los materiales multiferróicos se ha convertido en un tema de gran importancia tanto para la física de materia condensada como para la ciencia de materiales [15].

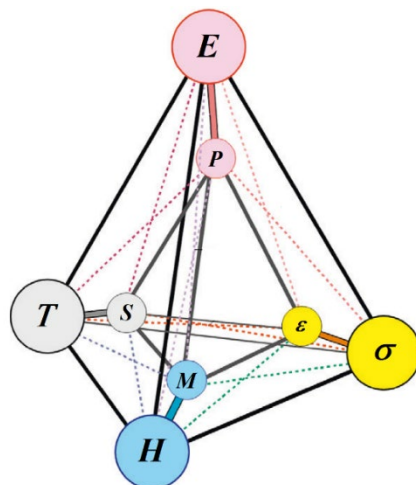


Figura 1-9: Interacciones principales y de acople en materiales multiferróicos: Relación entre las variables independientes: temperatura (T), campo magnético (H), campo eléctrico (E) y esfuerzo (σ) y las variables dependientes o respuestas: entropía (S), magnetización (M), polarización (P) y deformación (ϵ) [16].

Cuando el acople entre propiedades en un material multiferróico se da entre las variables eléctricas y magnéticas, este tipo de material se conoce como un material magnetoeléctrico. En la Figura 1-10 se muestran esquemáticamente en la parte superior, la curva de polarización en función del campo eléctrico para un material ferroeléctrico y la curva de magnetización en función del campo magnético para un material ferromagnético. Como es bien conocido, en este tipo de materiales bien sea los dipolos eléctricos permanentes o los momentos magnéticos en cada tipo de material responden alineándose en la dirección del campo aplicado hasta alcanzar un valor de saturación. En el caso de los materiales multiferróicos magnetoeléctricos, el acople entre los parámetros de orden magnético y eléctrico permite que la polarización eléctrica responda a la aplicación de campos magnéticos o que la magnetización sea sensible a la aplicación de campos eléctricos como se observa en la parte inferior de la Figura 1-10. Los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos tienen por separado un gran número de aplicaciones tecnológicas con las que diariamente estamos en contacto, tan solo por mencionar algunas de ellas, los dispositivos de memoria de acceso aleatorio magnéticas (MRAMs) y ferroeléctricas (FeRAMs) usan los estados de polarización o magnetización permanentes para los procesos de lectura y escritura de información [15].

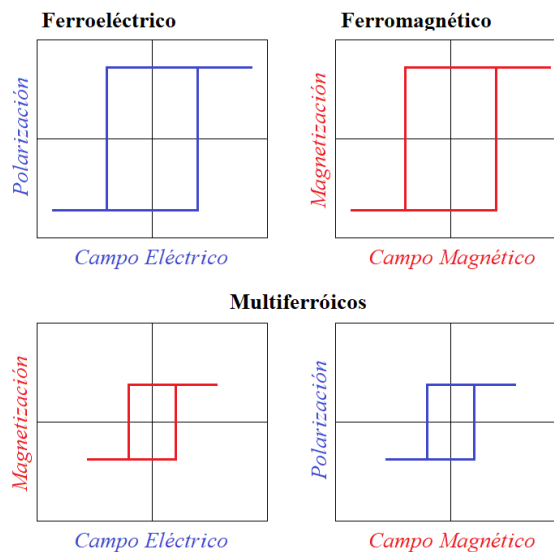


Figura 1-10: Representación esquemática de materiales multiferróicos, en la parte superior se observan curvas de histéresis características para materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos independientes, en la parte inferior se hace referencia al acople entre las respuestas eléctrica y magnética del material [15].

En la actualidad la industria tecnológica busca cada vez mayor capacidad de almacenamiento y simultáneamente que el tamaño de los dispositivos sea menor. En este sentido, los materiales multiferróicos magnetoeléctricos juegan un papel importante al permitir pasar de los estados binarios que ofrecen los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos a estados de mayor complejidad al poder controlar la magnetización mediante campos eléctricos o la polarización eléctrica mediante campos magnéticos, lo que abre un gran número de posibilidades en el diseño de dispositivos de lectoescritura [15].

1.5 Estructura cristalina

La estructura cristalina define la manera en la que están ordenados los átomos o moléculas que componen un determinado material. Las propiedades tanto microscópicas como macroscópicas de un material dependen de la naturaleza de sus constituyentes, pero también en una alta medida de la estructura cristalina en la que se ordenan estos constituyentes, un ejemplo con el que la mayoría podemos sentirnos familiarizados es el caso del carbono que de acuerdo a la manera en la que se ordenen sus átomos, podemos obtener un material tan común como el grafito, o materiales tan atractivos como el grafeno o el diamante. En esta sección del documento se mencionarán algunos de los aspectos generales que definen la estructura cristalina de un material, con un enfoque en la simetría ortorrómbica y particularmente en el grupo espacial Pbnm.

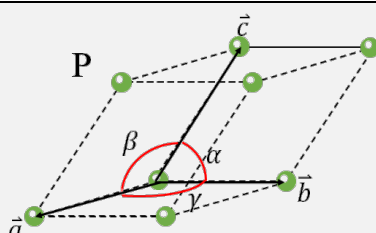
1.5.1 Simetría y materiales cristalinos

El concepto de simetría es usualmente relacionado con aquellas cosas que son “iguales” en lugares u orientaciones diferentes. Por ejemplo, una esfera es altamente simétrica, porque sin importar en qué dirección se mueva o se haga rotar, ésta siempre se verá igual. Otro ejemplo clásico de simetría es el reflejo que produce un espejo plano a partir de un objeto. El principio de Neumann establece que *“La simetría del efecto siempre es al menos igual que la simetría de la causa”* [16]. Por lo tanto, desde el punto de vista de la cristalografía, los criterios de simetría establecen la forma en la que se pueden ordenar periódicamente los átomos o moléculas de un material en una determinada estructura cristalina. Así mismo, estos criterios de simetría condicionan las propiedades físicas de los materiales.

El primer elemento de simetría que debe cumplir un material cristalino es la simetría de traslación, es decir, debe tener periodicidad en ciertas direcciones, de manera que al moverse a lo largo de éstas, debe obtenerse un punto idéntico en la red. Las direcciones y longitudes asociadas a la periodicidad, definen los vectores de la base cristalográfica comúnmente denominados como \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , que generan un paralelepípedo característico de la estructura llamado celda unitaria. Los vértices de la celda unitaria corresponden a los puntos de la red que cumplen con la simetría de traslación. Existen siete sistemas cristalinos que permiten la simetría de traslación en tres dimensiones. La Tabla 1-2 muestra las principales características de estos sistemas, así como también las denominadas redes de Bravais en las que se consideran otros elementos de simetría. P hace referencia a los sistemas primitivos con puntos de red sólo en los vértices de la celda unitaria, I corresponde a los sistemas centrados en el cuerpo, A (B, C) se refiere a aquellos sistemas centrados en una de las caras y F hace referencia a los sistemas centrados en todas las caras.

En la Tabla 1-2 a , b y c representan las magnitudes de los vectores de la base y α , β y γ los ángulos formados entre estos vectores. Además de los criterios básicos que se muestran en la Tabla 1-2, existen varias operaciones de simetría aplicables a las redes tridimensionales, tales como rotaciones, reflexiones o inversiones entre otras. Al aplicar estas operaciones de simetría en cada sistema cristalino se generan 230 diferentes configuraciones en las que pueden ordenarse los átomos o moléculas en un cristal, las cuales son conocidas como grupos espaciales [17]. Los materiales que tienen un ordenamiento de largo alcance asociado a uno de estos grupos espaciales reciben el nombre de materiales cristalinos, mientras que, por el contrario, si un material no presenta esta característica es llamado amorfo.

Tabla 1-2: Sistemas cristalinos y redes de Bravais [18].

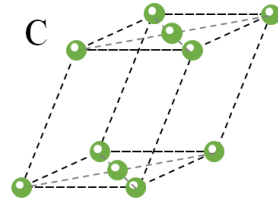
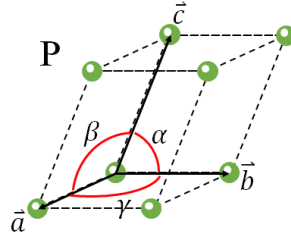
Sistema	Características	Redes de Bravais
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	

Monoclínico

$$a \neq b \neq c$$

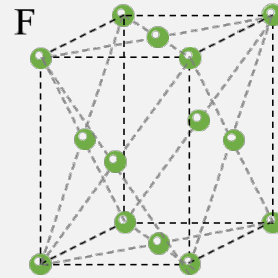
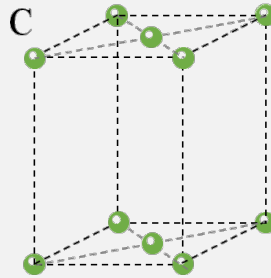
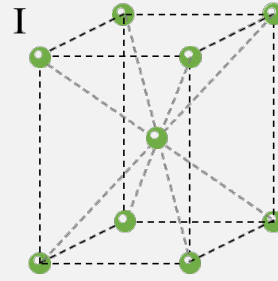
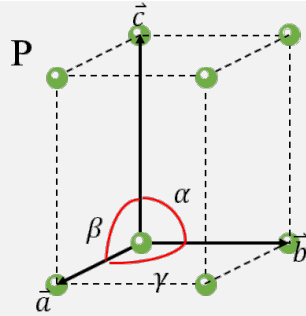
$$\alpha = \beta = 90$$

$$\gamma \neq 90^\circ$$

**Ortorrómbico**

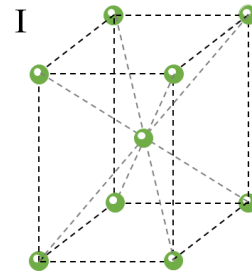
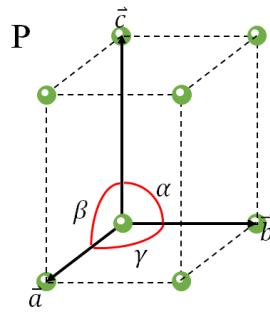
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**Tetragonal**

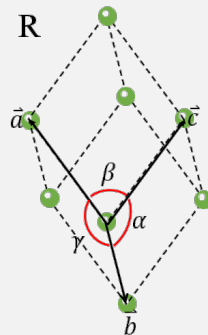
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

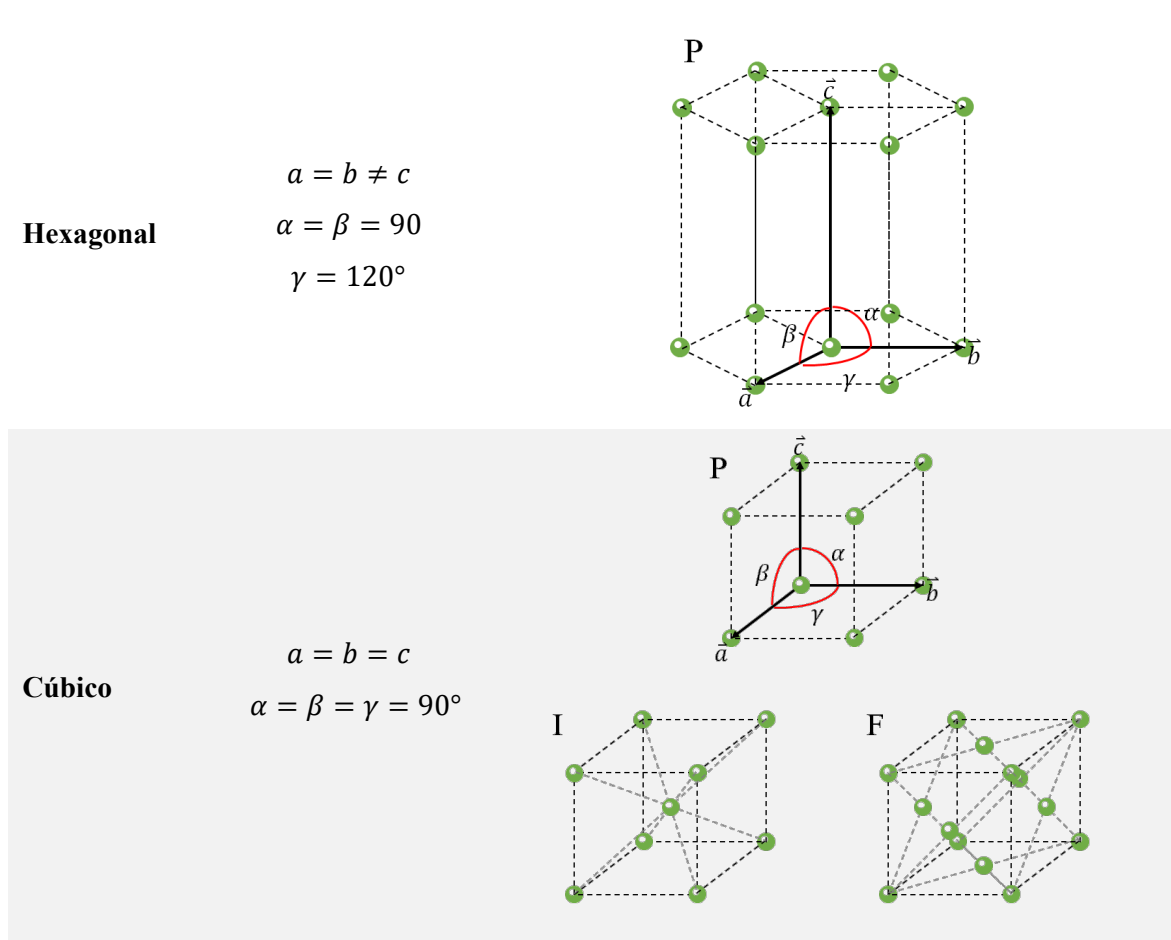
**Trigonal
(romboédrico)**

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



R es equivalente P, pero sólo se usa en el sistema romboédrico



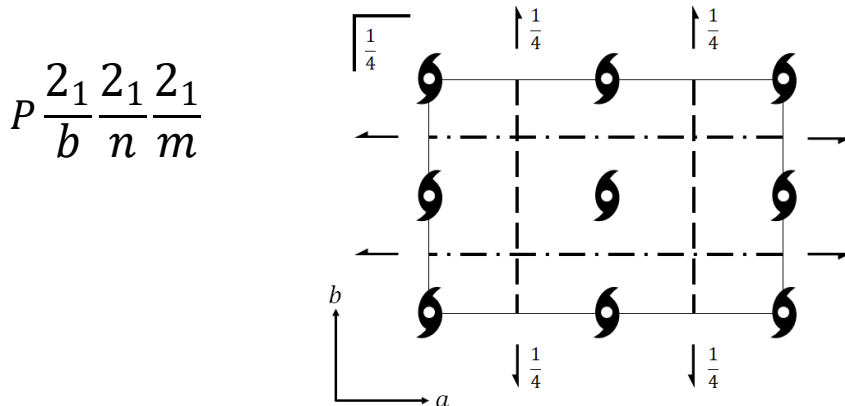
1.5.2 Grupo espacial No. 62 setting 3 Pbnm

Como se mencionó en la sección anterior, la aplicación de las distintas operaciones de simetría produce 230 grupos espaciales que se ordenan desde aquellos con menor simetría (admiten menos operaciones) hasta aquellos con mayor simetría (compatibles con más operaciones). En esta sección describiremos el grupo espacial Pbnm, que corresponde a la tercera configuración (*ITA Setting*) del grupo espacial número 62. Los ITA settings en los diferentes grupos espaciales se refieren a las diferentes formas posibles en que se pueden elegir los vectores de la base. En el caso particular del grupo 62, hablamos de un sistema cristalino ortorrómbico, por lo tanto, existen seis permutaciones posibles entre los vectores de la base que dan lugar a seis ITA settings que se muestran en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3: Configuraciones del grupo espacial No. 62.







ITA SETTING	GRUPO ESPACIAL	MATRIZ DE TRANSF PNMA → ITA	MATRIZ DE TRANSF ITA → PNMA
1	Pnma	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
2	Pmnb	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
3	Pbnm	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
4	Pcmn	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
5	Pmcn	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
6	Pnam	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

En la Tabla 1-3 se puede ver que las diferentes configuraciones son equivalentes y resultan de aplicar rotaciones a los vectores de la base que corresponden al sistema de coordenadas usado para definir las posiciones atómicas del material. En la literatura existen diversas notaciones para los grupos espaciales que, en general, tienen el objetivo de identificar las operaciones de simetría asociadas a cada grupo espacial. Para entender las operaciones de simetría del grupo espacial Pbnm es conveniente referirnos a la notación extendida o

**Figura 1-11:** Proyección en el plano de los elementos de simetría del grupo espacial Pbnm [17].

notación de Hermann-Mauguin $P 2_1/b 2_1/n 2_1/m$, donde se aprecia que hay ejes de tornillo de orden 2 (2_1) en las direcciones de los vectores de la base, con planos de deslizamiento axial perpendiculares al vector \vec{a} , planos de deslizamiento diagonal perpendiculares al vector \vec{b} y planos de reflexión (m) perpendiculares al vector \vec{c} . La Figura 1-10 muestra la proyección en el plano ab de los elementos de simetría del grupo espacial $Pbnm$ y la Tabla 1-4 presenta la descripción de estos elementos.

Tabla 1-4: Representaciones de los elementos de simetría del grupo espacial No. 62 [17].

ELEMENTO	NOTACIÓN	DEFINICIÓN
	b	Plano de deslizamiento axial perpendicular al eje \vec{a} ($b \perp [100]$)
	n	Plano de deslizamiento diagonal perpendicular al eje \vec{b} ($n \perp [010]$)
	m	Plano de reflexión perpendicular al vector \vec{c} desplazado $\frac{1}{4}$ de la longitud de c
	$\frac{2_1}{m}$	Eje de tornillo de orden 2 con centro de simetría paralelos al eje \vec{c} ($m \perp [001]$)
	2_1	Ejes de tornillo de orden 2 paralelo al eje \vec{a}
	2_1	Ejes de tornillo de orden 2 paralelo al eje \vec{b} desplazados $\frac{1}{4}$ de la longitud de c

1.5.3 Materiales policristalinos

Hasta el momento se ha hablado acerca de la simetría de los cristales y cómo esta simetría condiciona las propiedades de los materiales, asociando estos dos conceptos por medio del principio de Newmann, donde la estructura cristalina es la causa y las propiedades físicas los efectos asociados. Es importante aclarar en este punto que esta discusión se ha basado en el supuesto de que todo el material va a tener la misma estructura y que la simetría de

traslación se va a mantener en todas las direcciones del cristal. Esta suposición solo es válida cuando se habla de monocristales (único cristal), pero en el caso de los materiales cerámicos convencionales estas condiciones no se cumplen, es decir, los materiales cerámicos siempre serán materiales policristalinos (conformados por varios cristales).

La Figura 1-12 muestra una micrografía tomada a 20.000 aumentos de la superficie de una pastilla de $Gd_2CaMn_3O_9$ obtenida por reacción de estado sólido. Allí pueden verse partículas con tamaños alrededor de algunas micras pegadas entre sí. Estas partículas reciben el nombre de granos y, como primera aproximación, se podría asumir que cada grano corresponde a un monocristal, de manera que se puede notar, inicialmente, que en las fronteras de los granos se rompe la simetría. También es de esperarse que los monocristales de cada grano no tengan exactamente la misma orientación de sus granos vecinos, por lo tanto, en los materiales policristalinos el alcance de la simetría de traslación estará condicionado por el tamaño de los cristales que lo componen. En el caso más general los granos de un material policristalino no están constituidos por un solo cristal, es decir, los granos en sí mismos también son policristalinos.

Las propiedades de un policristal se asocian estrechamente a la estructura de los monocristales que lo conforman, pero también está condicionada significativamente con la

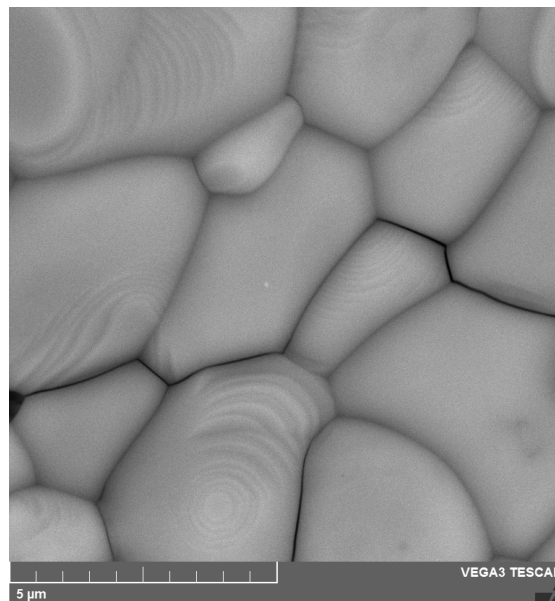


Figura 1-12: Imagen superficial del material $Gd_2CaMn_3O_9$ obtenida por microscopía electrónica de barrido.

distribución de orientación de estos monocristales, es decir, la textura del material determina la forma en la que las propiedades microscópicas de los monocristales se manifiestan macroscópicamente en el policristal [19]. Para entender este concepto es conveniente considerar cierta propiedad K que relaciona un estímulo externo con la respuesta del material, de manera que para un monocristal se tiene

$$\mathbf{Y} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{X} \quad (1.12)$$

donde \mathbf{X} representa el estímulo externo y \mathbf{Y} la respuesta del material. Este tipo de relación es común en la descripción de varias propiedades físicas magnéticas (magnetización - campo magnético), eléctricas (polarización – campo eléctrico), mecánicas (esfuerzo deformación), entre otras. Cuando se tratan estas propiedades en materiales policristalinos, debe tenerse en cuenta que tanto el estímulo como la respuesta microscópica en un determinado punto del material se verán afectados por la distribución de orientaciones del material como un todo y, por lo tanto, la propiedad medida macroscópicamente corresponde en realidad a un promedio de sus valores microscópicos [19]. Los valores medios del estímulo, respuesta y propiedad de un policristal se calculan de la siguiente manera:

$$\tilde{\mathbf{X}} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{X} dV \quad \tilde{\mathbf{Y}} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{Y} dV \quad \tilde{\mathbf{K}} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{K} dV \quad (1.13)$$

Si el valor del estímulo permanece invariante en el volumen de la muestra ($\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{X}$), es posible reescribir la ecuación (1.12) reemplazando sus términos por los valores medios calculados en la ecuación (1.13), pero esta condición no se cumple para ciertas propiedades en las que la respuesta del material refuerza o se opone al estímulo externo localmente, de manera que el estímulo neto sobre un determinado cristalito dependerá en gran medida de la distribución de orientaciones del policristal, tal que, que la ecuación (1.12) para un material policristalino tomaría la forma [19]:

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{K}} \cdot \tilde{\mathbf{X}} + \frac{1}{V} \int_V \Delta \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{X} dV \quad (1.14)$$

En la ecuación (1.14), el último término de la derecha da cuenta de las variaciones locales del estímulo como consecuencia de las respuestas del entorno policristalino. Es posible definir una cantidad denominada propiedad efectiva del policristal $\langle \mathbf{K} \rangle$ de manera que

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \langle \mathbf{K} \rangle \tilde{\mathbf{X}} \quad (1.15)$$

En conclusión, cuando se miden macroscópicamente las propiedades de un material policristalino en realidad se obtiene el valor efectivo de sus propiedades. Las propiedades policristalinas efectivas no sólo dependen de la distribución de las orientaciones, sino también de las formas, tamaños y posición relativa de los cristalitas, es decir, de la estereografía de la muestra [19].

1.5.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld.

La difracción de rayos X es una técnica muy conveniente para el estudio de la estructura cristalina dado que esta radiación en particular tiene una longitud de onda comparable con las distancias características entre los átomos de los sólidos, del orden de 1 Å. El principio de la difracción consiste en hacer incidir un haz de rayos X en un material cristalino, de modo que parte del haz es dispersado por los electrones que encuentra en su trayectoria. Entretanto, la parte del haz que no se dispersa, interactúa con la red cristalina difractándose de una forma muy similar a lo ocurrido en un espejo plano, como se observa en la Figura 1-13. Cuando el ángulo de incidencia de los rayos X cumple las condiciones dadas por la ley de Bragg (1.16), los rayos difractados interfieren de forma constructiva, generando picos de elevada intensidad. Por el contrario, si no se cumplen estas condiciones, la interferencia es destructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad [18].

En la Figura 1-13 se muestra la trayectoria de dos haces de rayos X que inciden sobre planos atómicos paralelos consecutivos; a la izquierda de la imagen se muestran los rayos incidentes y a la derecha los difractados por el cristal. En la imagen puede notarse que entre los rayos incidentes hay una diferencia de camino determinada por la línea FG, y la diferencia de camino entre los rayos difractados corresponde a la línea GH. Es fácil notar por la geometría del sistema que estas dos líneas tienen igual longitud, de manera que $FG = GH = d \sin \theta$.

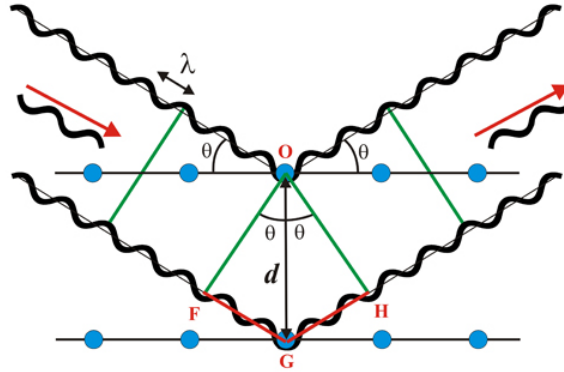


Figura 1-13: Difracción de Rayos X Por una red cristalina.

Por lo tanto, la condición de interferencia constructiva para los rayos que se difractan en planos paralelos del cristal está dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.16)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d la distancia interplanar de la familia de planos que difracta el haz y θ en ángulo de incidencia del haz. La ecuación (1.16) se conoce como ley de Bragg y determina las posiciones de los picos de difracción asociadas a la simetría del cristal. Debe notarse que esta ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociados con cada punto de la red, razón por la cual no es suficiente identificar las posiciones (ángulos) asociados a las difracciones de Bragg para identificar plenamente un determinado material. La intensidad de los picos de difracción depende de la naturaleza de los átomos que componen cada plano cristalino y de su ordenamiento en la red. Si se consideran el efecto de la dispersión de los electrones, el factor de forma de los átomos y el factor de estructura del cristal, puede demostrarse que la intensidad de cada pico de difracción es proporcional al cuadrado del factor de estructura asociado a la simetría del material. Además, al considerar correcciones asociadas a la geometría del difractómetro, multiplicidad, polarización de Lorentz y efectos térmicos, la ecuación que permite calcular la intensidad para un pico en la posición θ puede escribirse como:

$$I = I_0 K p \frac{\mu e^4}{2(mc^2 R)^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) |F|^2 \exp[-B \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (1.17)$$

El método de Rietveld combina la ley de Bragg y la ecuación de intensidades para ajustar teóricamente los parámetros estructurales (simetría, posiciones atómicas, anisotropía, tensiones de la red, etc.), considerando también otros aspectos experimentales, es decir aquellos que dependen explícitamente de las condiciones de la medición, para obtener un perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que este es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego, los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [20].

El refinamiento Rietveld permite ajustar, entre otras cosas, los parámetros de red, las posiciones atómicas, el fondo del patrón de difracción (background), el tamaño de cristalito, las microtensiones y los factores de agitación térmica para determinar la posición, altura y forma de los picos de difracción. De esta manera, se calcula un valor teórico para cada posición angular del patrón de difracción experimental y se realiza un ajuste por mínimos cuadrados para encontrar los mejores parámetros. La función de minimización usada por la mayoría de programas para refinamiento Rietveld está dada por

$$M = \sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (1.18)$$

donde y_{oi} es la intensidad observada y y_{ci} la intensidad calculada para cada punto del patrón de difracción y w_i corresponde a los pesos asignados a cada punto, usualmente $w_i = 1/y_{oi}$ [20]. En la Tabla 1-5 se muestran algunos de los parámetros estadísticos comúnmente reportados para describir la calidad del refinamiento de una estructura cristalina.

Aunque al realizar el refinamiento Rietveld de una estructura cristalina siempre se busca obtener los menores valores posibles para estos indicadores estadísticos, es muy importante tener en cuenta los criterios físicos que pueden validar el modelo obtenido, así como mantener un control visual de la diferencia entre el patrón de difracción calculado y el observado experimentalmente.

Tabla 1-5: Parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld.

PARAMETRO	DEFINICIÓN
Bondad del ajuste	$\chi^2 = \frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{N_{obs} - N_{var}} \quad (1.19)$
Valor esperado de R	$R_{exp} = \sqrt{\frac{N_{obs} - N_{var}}{\sum w y_o^2}} \quad (1.20)$
Residuo (error relativo)	$R_p = \frac{\sum y_o - y_c }{\sum y_o} \quad (1.21)$
Residuo ponderado	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2}} \quad (1.22)$
Residuo del factor de estructura	$R_{F^2} = \frac{\sum (F_o ^2 - F_c ^2)}{\sum F_o} \quad (1.23)$

1.6 Propiedades magnéticas en materiales policristalinos

En la actualidad, los materiales magnéticos pueden ser considerados como indispensables en la tecnología moderna. Ellos son componentes de muchos dispositivos electromecánicos y electrónicos. Las principales aplicaciones implican la conversión de energía mecánica en energía eléctrica o viceversa, o la aplicación de una fuerza sobre los objetos ferromagnéticos blandos. Por otra parte, las aplicaciones de los materiales magnéticos en tecnología de la información están en constante aumento [21].

Los principales ejemplos que pueden mencionarse acerca del uso de materiales magnéticos en la vida cotidiana son, por ejemplo, los transformadores, motores o generadores eléctricos, dispositivos como altavoces, micrófonos o auriculares, o en aplicaciones enfocadas en el almacenamiento de información como discos duros o cabezas de lectoescritura magnética. De igual manera, en los últimos años se han venido desarrollando aplicaciones en áreas de la salud con nano partículas magnéticas para el tratamiento de tumores y otros trastornos localizados, transductores mecano-magnéticos en la estimulación mecánica de células y tejidos o en imágenes de resonancia magnética, entre otras. Es por esto que la ciencia de

materiales permanece en una continua búsqueda de nuevas alternativas que puedan potenciar las actuales o desarrollar nuevas aplicaciones en una amplia gama de escenarios posibles.

El magnetismo es inseparable de la mecánica cuántica, ya que un sistema puramente clásico en equilibrio térmico no puede poseer momento magnético incluso en presencia un campo magnético aplicado. El momento magnético de un átomo libre tiene tres orígenes principales: el espín que afecta a los electrones; el momento angular orbital alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético. De acuerdo a la forma en la que los materiales responden a un campo magnético externo, éstos se clasifican en diferentes clases, conforme se describe a continuación

1.6.1 Diamagnéticos

Un diamagnético es una sustancia que presenta, por así decirlo, un magnetismo negativo, ya que, por la aplicación de un campo magnético, se induce una corriente en una dirección tal que el campo magnético correspondiente se opone al campo aplicado. De esta manera los materiales diamagnéticos repelen los campos magnéticos externos, lo cual puede medirse en una susceptibilidad magnética negativa como se observa en la

Figura 1-14.

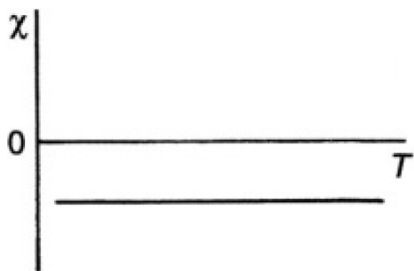


Figura 1-14: Comportamiento de la susceptibilidad magnética para un material diamagnético. El diamagnetismo está caracterizado por su susceptibilidad magnética negativa [21].

1.6.2 Paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos son aquellos cuya configuración electrónica da lugar a un gran número momentos magnéticos espontáneos orientados de forma aleatoria en su interior, de tal manera que, en ausencia de un campo magnético externo, dichos momentos se cancelan entre sí y macroscópicamente su magnetización es nula.

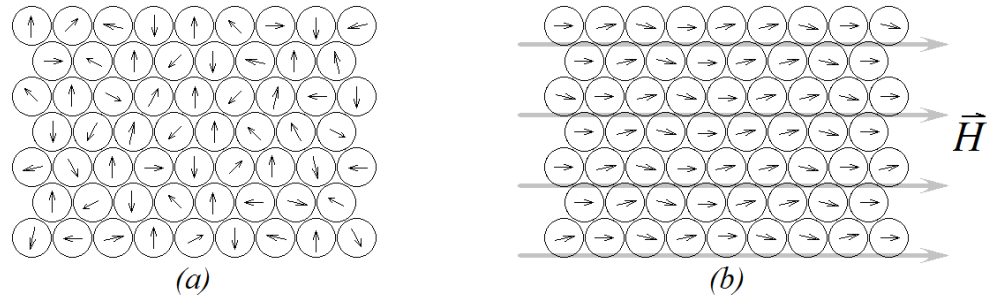


Figura 1-15: Modelo del comportamiento microscópico de un material paramagnético. (a) Aunque los átomos individuales tienen un momento magnético no nulo, cuando no hay un campo externo aplicado estos momentos se orientan al azar. (b) En presencia de un campo magnético los momentos magnéticos individuales tienden a alinearse con el campo externo [22].

En este tipo de materiales, la magnetización es proporcional al campo magnético aplicado, mostrando una dependencia lineal entre éstos: La constante de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética χ , de tal manera que para un paramagnético se cumple

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.24)$$

donde \vec{M} corresponde a la magnetización del material debido a la presencia de un campo magnético externo \vec{H} . La magnetización es el observable macroscópico asociado a la cantidad de momentos magnéticos que posee el material debido a la configuración electrónica de sus iones constituyentes. Usualmente la magnitud del vector magnetización suele expresarse normalizada con respecto al volumen, la masa o la cantidad de materia (moles) del material de modo que

$$M_V = \frac{\mu}{V} \quad M_m = \frac{\mu}{m} \quad M_{mol} = \frac{\mu}{N} \quad (1.25)$$

donde μ es el momento magnético, V el volumen, m la masa y N el número de átomos (o moléculas) del material.

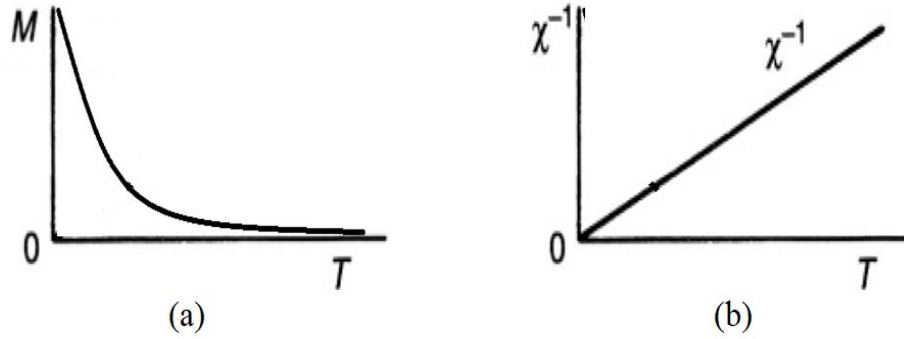


Figura 1-16: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material paramagnético. El paramagnetismo es gobernado por la ley de Curie [21]. (a) Magnetización en función de la temperatura. (b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura.

En la Figura 1-16 se observa el comportamiento de la magnetización y el inverso de la susceptibilidad como funciones de la temperatura para materiales paramagnéticos. A la derecha, podemos ver que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura de manera que

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.26)$$

La relación anterior es conocida como ley de Curie, donde C es la constante de Curie. Al considerar los diferentes aportes al momento magnético total de un material se puede demostrar que, para N átomos de un elemento paramagnético, la ley de Curie puede escribirse de manera equivalente (en unidades cgs) como [23].

$$\chi = \frac{NgJ(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \quad (1.27)$$

donde J es el momento angular total de los átomos, g es el factor Landé, μ_B el magnetón de Bohr (unidad fundamental del momento magnético) y k_B es la constante de Boltzmann. Tanto J como g dependen del estado de oxidación del átomo, es decir, de la configuración electrónica del ion particular bajo estudio. Al combinar las ecuaciones (1.26) y (1.27) puede observarse que

$$C = \frac{NgJ(J+1)\mu_B^2}{3k_B} = \frac{N}{3k_B} \mu_{eff}^2 \quad (1.28)$$

donde $\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{gJ(J+1)}$ corresponde al momento magnético efectivo del átomo.

1.6.3 Ferromagnéticos

En los materiales ferromagnéticos es posible observar susceptibilidades magnéticas muy grandes. Los momentos magnéticos individuales están fuertemente acoplados entre sí en pequeñas regiones del material llamadas dominios magnéticos que están separados por fronteras denominadas paredes de dominio. En la Figura 1-17.a se muestra una representación esquemática en la que los momentos magnéticos son dibujados como pequeñas flechas. Los dominios magnéticos corresponden a las regiones donde los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección y las paredes de dominio son las líneas que dividen los dominios magnéticos [21].

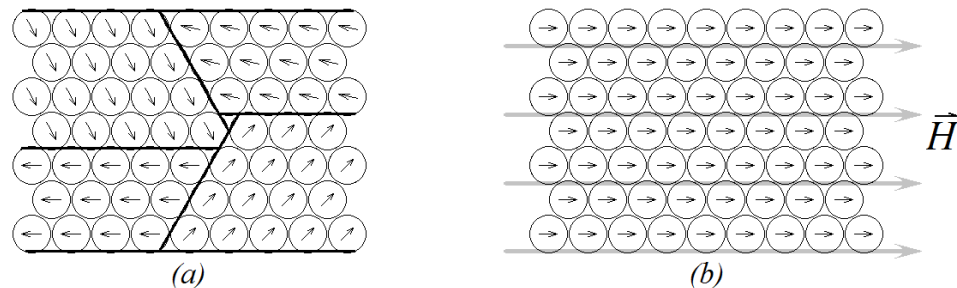


Figura 1-17: Representación esquemática de un material ferromagnético. (a) Los dominios magnéticos tienen una dirección de magnetización espontánea aún sin campo aplicado. (b) En presencia de un campo magnético externo los dominios se orientan en la dirección del campo y el tamaño de los dominios cambia [22].

En este tipo de materiales la relación $\vec{M} = \chi\vec{H}$ cambia de significado porque la respuesta del material es no lineal y, más aún, depende de la historia de la muestra. En estos casos es bueno considerar a H como el campo independiente y estudiar la respuesta de M como función de H , donde el comportamiento típico es de carácter histerético [24].

En la Figura 1-18 se observa que los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos por encima de cierta temperatura T_C llamada temperatura de Curie. Por debajo de T_C en ausencia de campo magnético externo, los dominios tienen, en general, orientaciones al azar, cancelándose macroscópicamente los efectos magnéticos

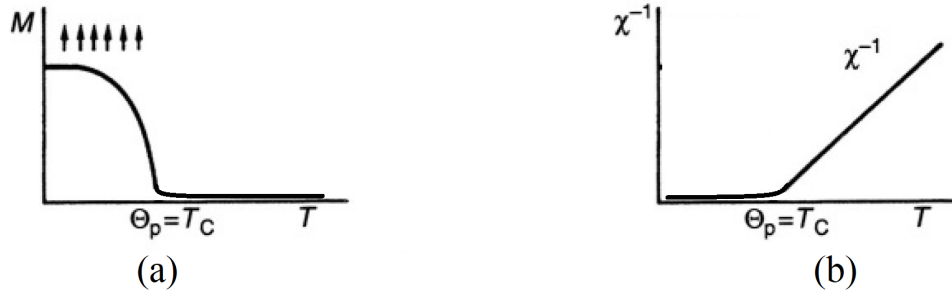


Figura 1-18: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material ferromagnético. El ferromagnetismo es gobernado por la ley de Curie-Weiss [21].

(a) Magnetización en función de la temperatura. (b) Inverso de la susceptibilidad en función

microscópicos (de este modo se minimiza la energía asociada al campo magnético). En presencia de campos magnéticos externos, los dominios se orientan en la dirección del campo aplicado, propiciando que las paredes de dominio cedan y modificando sus dimensiones. Si se remueve el campo, los dominios no vuelven a sus estados originales, lo que da origen al fenómeno de histéresis en las curvas de magnetización en función del campo aplicado [18].

A altas temperaturas ($T > T_C$) el comportamiento del material es de tipo paramagnético, pero estos materiales no obedecen la ley de Curie descrita anteriormente, en su lugar son descritos por la ley de Curie-Weiss, en la que se considera la interacción entre momentos vecinos dando lugar a lo que Weiss denominó “campo molecular” H_W . Al considerar este efecto la susceptibilidad en función de la temperatura queda dada por

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} ; \quad \theta_P = T_C \quad (1.29)$$

aquí C tiene la misma interpretación que en el caso de los paramagnéticos que obedecen a la ley de Curie [23].

1.6.4 Antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por tener una pequeña susceptibilidad positiva para todas las temperaturas, A primera vista, pueden ser considerados como paramagnéticos anómalos, pero su susceptibilidad varía de un modo peculiar con la temperatura. Un estudio más detallado ha mostrado que la estructura magnética a nivel

microscópico es completamente diferente, mereciendo una clasificación separada. En el caso de los antiferromagnéticos los momentos individuales se alinean de forma antiparalela con sus vecinos de tal manera que la magnetización neta del material se anula.

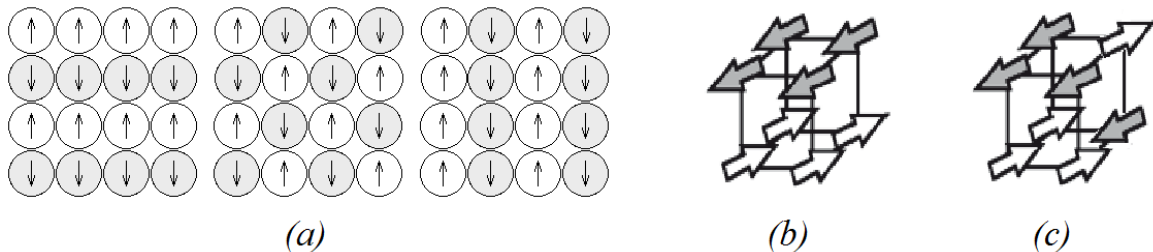


Figura 1-19: Representación del ordenamiento antiferromagnético mediante diferentes configuraciones. (a) Se muestran redes bidimensionales ordenadas antiferromagnéticamente por filas, columnas o de forma alternada (b) Modelo tridimensional del antiferromagnetismo tipo A. (c) Modelo tridimensional del antiferromagnetismo tipo E [22].

De forma similar a los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos tienen una temperatura crítica por encima de la cual son paramagnéticos. A medida que la temperatura disminuye, χ aumenta, pero pasa por un máximo a una temperatura crítica llamada la temperatura de Néel, T_N (Figura 1-20). La sustancia es paramagnética a temperaturas mayores que T_N y antiferromagnética por debajo de ésta. T_N se encuentra a menudo muy por debajo de la temperatura ambiente, de modo que puede ser necesario medir la susceptibilidad a temperaturas bastante bajas para descubrir si una sustancia que es paramagnética a temperatura ambiente efectúa una transición al estado antiferromagnético a bajas temperaturas.

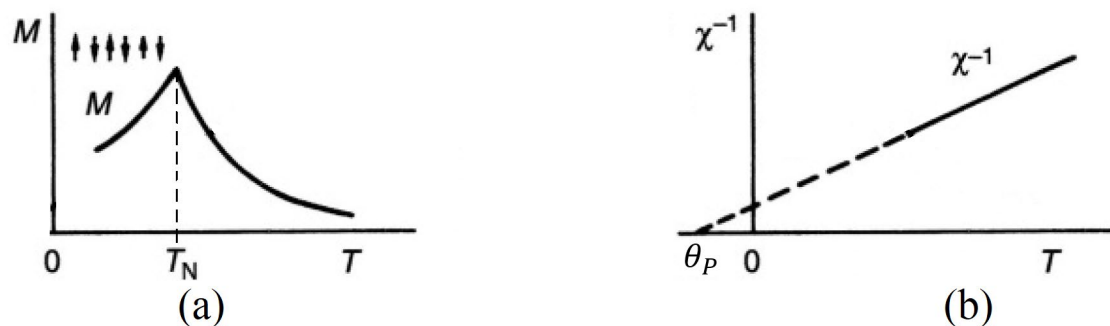


Figura 1-20: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material antiferromagnético. El paramagnetismo es gobernado por la ley de Curie-Weiss [21]. (a) Magnetización en función de la temperatura. (b) Inverso de la susceptibilidad en función de

En los materiales antiferromagnéticos el comportamiento de la susceptibilidad y la magnetización en función de la temperatura es claramente distinto al de los ferromagnéticos, con diferencias que son visibles por debajo de su temperatura crítica; mientras en los ferromagnéticos hay un marcado aumento en la magnetización por debajo de T_C , para los antiferromagnéticos la magnetización descende por debajo de T_N . Por otro lado, mientras la extrapolación del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura θ_P es positiva para los ferromagnéticos ($\theta_P = T_C$), para los antiferromagnéticos esta extrapolación genera un valor negativo para θ_P .

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P}; \quad \theta_P \neq T_N \quad (1.30)$$

1.6.5 Ferrimagnéticos

En algunos aspectos los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos mientras en otros son más similares a los ferromagnéticos. En los ferrimagnéticos también se presentan momentos magnéticos antiparalelos que dan lugar a dos redes ferromagnéticas orientadas en direcciones opuestas. La diferencia fundamental radica en que estas dos redes no poseen el mismo momento magnético y, por lo tanto, una de las dos direcciones se verá favorecida dando lugar a una magnetización neta en el material, mientras en los antiferromagnéticos las dos redes tienden a anularse entre sí. En la Figura 1-21 se muestra esquemáticamente la forma en la que se genera microscópicamente el ferrimagnetismo. A



Figura 1-21: Modelo esquemático de un ordenamiento ferrimagnético. (a) la magnetización neta es generada por la diferencia de magnitud entre los momentos individuales. (b) La magnetización neta es generada por la diferencia entre el número de momentos en cada dirección.

la izquierda se muestran dos redes con igual número de momentos orientados en direcciones opuestas, pero el momento de la red que apunta hacia arriba es menor, generando así una magnetización neta hacia abajo. A la derecha se observan dos redes orientadas antiparalelamente con igual magnitud en los momentos individuales, pero con mayor número de momento orientados hacia abajo lo que nuevamente generaría una magnetización neta en esta dirección. Esta magnetización asociada al desbalance de las redes antiparalelas no compensadas genera un comportamiento similar al observado en los ferromagnéticos como se observa en la Figura 1-22.



Figura 1-22: Comportamiento de la susceptibilidad magnética y la magnetización para un material ferrimagnético. El ferrimagnetismo es gobernado por la ley de Curie-Weiss [21].

En la Figura 1-22 podemos observar que, por debajo de la temperatura de Curie, la magnetización del material crece rápidamente. De igual manera, similar a los antiferromagnéticos, la proyección de la región paramagnética del inverso de la susceptibilidad (imagen de la derecha), corta el eje de temperatura en valores negativos. Entonces podemos ver que el ferrimagnetismo es en cierta manera una combinación entre el ferro y el antiferromagnetismo.

1.7 Propiedades eléctricas en materiales policristalinos

De manera semejante a las propiedades magnéticas descritas en la sección anterior en la que se definían los tipos de materiales según el comportamiento de los momentos magnéticos a nivel microscópico y su respuesta a los campos aplicados, para el caso de las propiedades

eléctricas de los materiales es fundamental entender el comportamiento de los electrones al interior del material, y particularmente su movilidad, es decir, la conducción del material. La mecánica cuántica permite estudiar la conducción de una manera muy completa, centrando la atención en los niveles discretos de energía permitidos para el electrón en el átomo. Al considerar un cristal compuesto por un gran número de átomos a distancias relativamente pequeñas, la interacción entre éstos hace que los niveles discretos se conviertan en bandas de energía permitidas separadas por bandas de energía prohibidas. Las bandas más internas interactúan fuertemente con el núcleo de manera que sus electrones no participan en la conducción, son las bandas más exteriores las que determinan el comportamiento eléctrico y los mecanismos de conducción del material. Se denomina banda de conducción a la banda de energía más baja que no está completamente llena y a la inmediatamente inferior (llena) se le llama banda de valencia [25].

Debido a que la banda de valencia (y todas las inferiores) se encuentra completamente llena, los electrones no pueden moverse a través de ésta, de modo que la movilidad de las cargas en el material está restringida a la banda de conducción. Dependiendo de las características de la banda de conducción (BC), la banda de valencia (BV) y la banda prohibida (BP) entre éstas, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores o aislantes, también conocidos como dieléctricos cuando presentan efectos de polarización eléctrica. En la figura (1.25) se muestra esquemáticamente la disposición de las bandas de valencia y conducción características para estos tres tipos de material. En esta representación se aproxima el comportamiento de las bandas de energía como una distribución continua de anchura fija, pero debemos tener en cuenta que la estructura de bandas depende altamente de la simetría

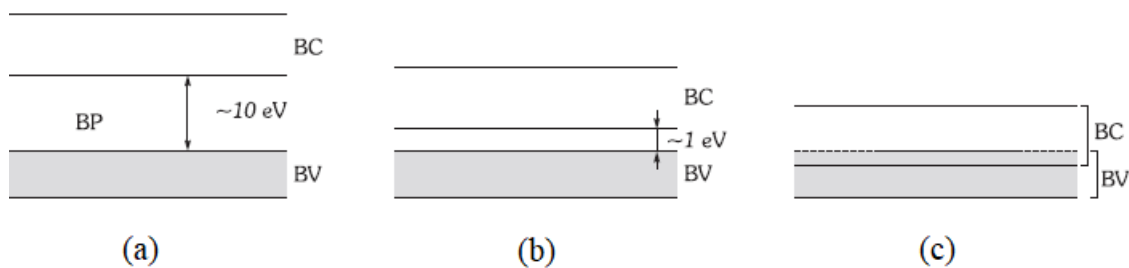


Figura 1-23: Comportamiento de las bandas de valencia y conducción en materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes [25].

del cristal y de las distancias entre los átomos en la estructura, de manera que los niveles de energía permitidos para los electrones en una banda determinada serán muy cercanos entre sí.

1.7.1 Aislantes y Dieléctricos

La figura (1.25a) corresponde a un material aislante, con una banda prohibida (BP) muy ancha (~ 10 eV) y, por lo tanto, en un aislante ideal la conducción debe ser nula. Cuando en este tipo de materiales, bajo la presencia campos eléctricos (diferencias de potencial), se genera un desplazamiento de cargas que induce la polarización eléctrica del material, se dice que éste es un dieléctrico. De acuerdo a su respuesta a estímulos externos los materiales aislantes pueden clasificarse como dieléctricos, ferroeléctricos, piezoeléctricos, piroeléctricos, entre otros.

La polarizabilidad de un material está definida por la mayor o menor facilidad con que se crean, en el mismo, dipolos orientados en la dirección del campo [24]. El vector de polarización \vec{P} resulta de la suma vectorial de los momentos dipolares individuales. En ausencia de un campo externo, \vec{P} es normalmente cero porque, aún cuando las moléculas constituyentes posean un momento dipolar no nulo, sus orientaciones en un sólido cristalino son tales que sus valores se cancelan exactamente. Al aplicar un campo externo \vec{E} , la polarización \vec{P} aumenta debido a tres contribuciones:

1. la reorientación de los dipolos permanentes (si los hay) define la polarización dipolar;
2. los movimientos de los iones constituyentes que contribuyen con la polarización iónica;
3. la polarizabilidad electrónica asociada a los desplazamientos de las nubes electrónicas en una red inmóvil de iones.

La polarización de un material queda descrita ya sea por su permitividad ϵ , o por su susceptibilidad eléctrica χ a partir de la ecuación (1.31)

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \epsilon = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.31)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío,

1.7.2 Conductores

En la figura (1.25.c) se muestra que en los materiales conductores las bandas de conducción y valencia se solapan y, por lo tanto, el paso de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción es un proceso bastante sencillo. Este comportamiento es típico de los metales que poseen una alta conductividad y los electrones de conducción pueden moverse con facilidad bajo la influencia de un campo eléctrico externo. El solapamiento de las bandas de conducción y valencia tiene una consecuencia fundamental que es la formación de nubes electrónicas en el interior del material, es decir, electrones que pueden moverse al azar por el material sin estar ligados a un átomo particular. Este movimiento aleatorio de todos los electrones de la nube no genera un movimiento efectivo de cargas y, por lo tanto, en ausencia de una diferencia de potencial entre dos puntos del conductor, la corriente neta en su interior será nula [25]. Una consecuencia de la existencia de electrones libres en los conductores es la dependencia de la densidad de corriente \vec{J} con respecto al campo eléctrico \vec{E} , cuya relación está dada por la ecuación conocida como ley de Ohm.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.32)$$

donde σ corresponde a la conductividad eléctrica, siendo un indicador de la capacidad de un material para conducir corrientes eléctricas. Aunque esta propiedad es más relevante en el

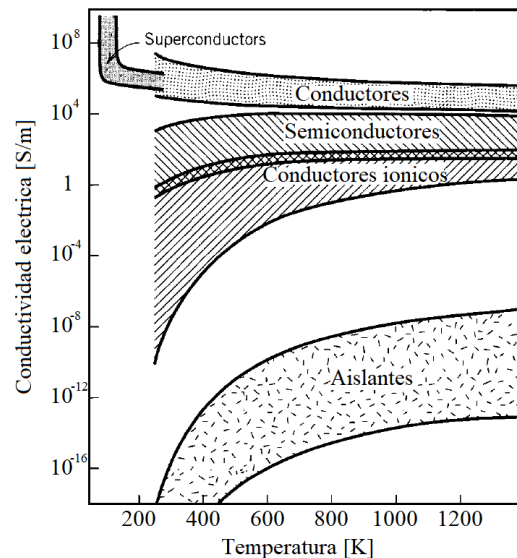


Figura 1-24: Conductividad eléctrica de diferentes tipos de materiales [48].

caso de los conductores, todos los materiales sólidos tienen asociado a su comportamiento un valor característico de la conductividad eléctrica. La Figura 1-24 muestra el comportamiento típico de la conductividad eléctrica para los diferentes tipos de materiales mencionados en esta sección, mostrándose, además, los conductores iónicos, donde la conducción se da por medio de iones que se mueven a través del material y que en su mayoría son compuestos cerámicos.

1.7.3 Semiconductores

Finalmente, la figura (1.25.b) muestra el comportamiento de los materiales semiconductores en los que sigue existiendo una banda prohibida (~ 1 eV), pero en este caso es mucho menor a la que se observa en los aislantes. En los semiconductores es posible superar la barrera de energía establecida por la banda prohibida, tanto por excitaciones térmicas como por la aplicación de campos eléctricos. En cualquiera de estos casos los electrones obtienen suficiente energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Adicionalmente, los espacios que quedan libres en la banda de valencia también generan mecanismos de conducción. Se puede interpretar esta situación diciendo que el movimiento de un electrón a la banda de conducción genera un “hueco” en la banda de valencia, al que se considera como un portador de carga positiva que contribuye a la conducción. Aunque este concepto de hueco es un simple artificio, es muy útil para explicar el movimiento de los electrones en la banda de valencia. De otra parte, en las gráficas de la Figura 1.24 se puede notar que los semiconductores tienen valores de conductividad algunos órdenes de magnitud por debajo de los conductores, mientras los aislantes tienen valores de conductividad cerca de diez órdenes de magnitud por debajo de éstos, por lo que para la mayoría de las aplicaciones cotidianas se puede aproximar a cero. Otro aspecto importante que muestra la Figura 1-24 es que en los aislantes y semiconductores el aumento de la temperatura favorece la conductividad dado que la energía térmica facilita que los electrones puedan saltar la banda prohibida y llegar a la banda de conducción. Por el contrario, en el caso de los conductores la agitación térmica causada por el aumento de temperatura genera vibraciones en los iones del material que obstaculizan a la nube de electrones libres, dificultando su movilidad [25].

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. En los semiconductores intrínsecos, por cada electrón que pasa a la banda de conducción se genera un hueco en la banda de valencia, tal que el número de huecos por unidad de volumen p es igual al número de electrones libres por unidad de volumen n . Así, el material tiene dos contribuciones a la conductividad

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h = n|e|(\mu_e + \mu_h) \quad (1.33)$$

donde μ_e y μ_h son la movilidad electrónica y la movilidad de los huecos respectivamente. Por su parte los semiconductores extrínsecos se caracterizan por la inclusión de impurezas con valencias diferentes a las del semiconductor puro. Cuando la valencia de la impureza es mayor se obtiene un semiconductor extrínseco de tipo n, ya que en este caso habrá un excedente de electrones, de forma que en la ecuación (1.33) $n \gg p$ y el término asociado a la conducción por huecos es despreciable. Si, por el contrario, la impureza corresponde a un átomo de menor valencia, se trata de un semiconductor extrínseco de tipo p, en cuyo caso la impureza no tendrá suficientes electrones para formar los enlaces covalentes característicos del material y, por consiguiente, los huecos en los semiconductores extrínsecos no corresponderán sólo a aquellos generados por los electrones promovidos a la banda de valencia, sino que existirá un excedente asociado a la diferencia de valencia ($p \gg n$) y ahora el término de conducción por huecos será el predominante en la conductividad del material.

2. Técnicas experimentales

Existen Este capítulo está dedicado a la descripción de los métodos utilizados para la síntesis y estudio de las propiedades físicas de la familia de materiales $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$, abordando técnicas como la síntesis por reacción de estado sólido, la difracción de rayos X en polvo, medidas de magnetización y de impedancia compleja en función de la temperatura.

2.1 Método cerámico o reacción de estado sólido

El método físico más común para la síntesis de materiales cerámicos policristalinos es la reacción de estado sólido. Este método de síntesis permite obtener fases termodinámicamente estables a partir de la difusión de reactivos en polvo, comúnmente óxidos o carbonatos de alta pureza [26]. El objetivo es lograr que los compuestos iniciales (reactivos) se transformen en la fase final con la composición esperada, por lo cual, la cantidad de reactivos debe calcularse de forma estequiométrica, mezclarse de manera homogénea y someterse a procesos que involucran altas temperaturas y presiones. La Figura 2-1 muestra esquemáticamente el proceso seguido durante la reacción de estado sólido, donde se representan los reactivos o precursores por medio de círculos de diferentes colores

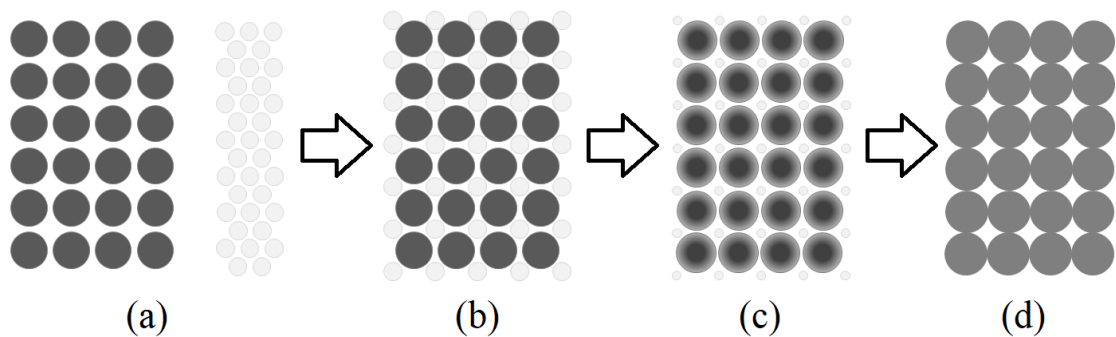


Figura 2-1: Ilustración del método de reacción de estado sólido. (a) Precursores en proporciones estequiométricas. (b) Mezcla homogénea. (c) Difusión de los reactivos. (d) Fase pura final.

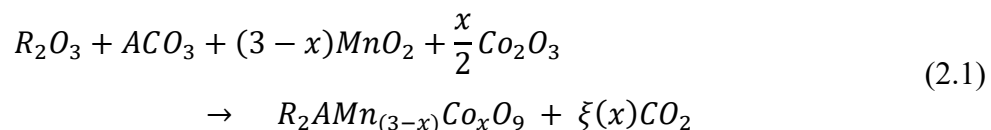
y tamaños. En la práctica los tamaños y formas de los reactivos dependerán tanto de su naturaleza, como del proceso de fabricación aplicado. De igual manera, en un proceso real las partículas que resultan del proceso no necesariamente mantienen la forma de los precursores. Adicionalmente, a causa de las altas presiones y temperaturas se generan cuellos entre los granos de la fase pura causando que éstos se unan para formar granos de mayor tamaño, favoreciendo la densificación del material. Los factores que afectan la reacción de estado sólido son las propiedades químicas y morfológicas de los reactivos, incluyendo, la reactividad, el área superficial y el cambio de energía libre de la reacción, además de otras condiciones como la temperatura, la presión, el entorno de la reacción y el tiempo. Algunas de las ventajas del método de reacción en estado sólido son la simplicidad del proceso y la posibilidad de producción a gran escala [26]. La mayor dificultad al usar la reacción de estado sólido para la síntesis de los compuestos es que este método es susceptible a la formación de productos finales no homogéneos, es decir, los tamaños de partícula y microtensiones estructurales varían al interior de la muestra. Además, es posible la formación de fases intermedias de baja reactividad debido al gran número de reactivos iniciales en la mezcla [27].

Los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, fueron obtenidos por medio de la técnica de reacción de estado sólido discutida previamente. Como precursores se utilizaron óxidos y carbonatos comerciales de alta pureza. En la Tabla 2-1 se muestran los reactivos usados y la pureza reportada por el fabricante para cada uno de ellos.

Tabla 2-1: Precursores usados para la síntesis de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$.

<i>Oxido</i>	<i>Pureza</i>
Gd ₂ O ₃	99.99 %
Dy ₂ O ₃	99.99 %
CaCO ₃	99.9 %
SrCO ₃	99 %
Mn ₃ O ₄	99 %
CoO	99.99 %

Las proporciones estequiométricas se calcularon a partir de la siguiente ecuación



donde R es el ion de tierras raras correspondiente (Gd, Dy), A es el ion alcalinotérreo (Ca, Sr) y $\xi(x)$ representa la cantidad de dióxido de carbono liberado en la reacción química de los precursores y, como se observa, depende de la proporción x de Co en la posición B de la perovskita (Véase la § 1.1 Perovskita Ideal). El excedente de dióxido de carbono asociado a $\xi(x)$ en la ecuación (2.1) se puede asumir que es liberado al ambiente en los procesos de precalcación y calcinación del compuesto, dado que los carbonatos utilizados en la obtención de los materiales tienen bajas temperaturas de descomposición [28].

A partir de la ecuación (2.1) se determinaron las masas de cada reactivo necesarias para la obtención de un gramo de material, agregando pequeñas correcciones asociadas a la pureza de cada precursor. Con el objetivo mejorar la precisión en el pesaje de los precursores (evitar peso adicional por humedad), éstos fueron secados a una temperatura de 200° C durante tres horas y posteriormente se pesaron las cantidades calculadas, usando una balanza digital con una precisión de 10^{-4} g. Es muy importante el proceso de secado previo al pesaje, dado que por la higroscopicidad de los precursores éstos absorben humedad, la cual puede afectar significativamente las masas de los precursores, afectando así la estequiometría de la mezcla inicial. En la Figura 2-2 se muestran imágenes de los precursores e instrumentos utilizados en el proceso de secado y pesaje de materiales.

Los materiales fueron mezclados manualmente, usando un mortero de ágata, hasta notar la conformación de una mezcla uniforme y homogénea (2 horas). Durante el macerado se utilizó alcohol isopropílico como solvente para facilitar la integración de los precursores en polvo y evitar posibles pérdidas de material. Posteriormente, la mezcla resultante en polvo fue llevada al horno para realizar la precalcación a 973 K durante 12 horas. Tras la precalcación, la mezcla fue macerada nuevamente durante una hora en medio líquido, aplicando el mismo solvente. Posteriormente los materiales en forma de polvo fueron compactados en forma de pastillas de 7.0 mm de diámetro, usando una prensa hidráulica y

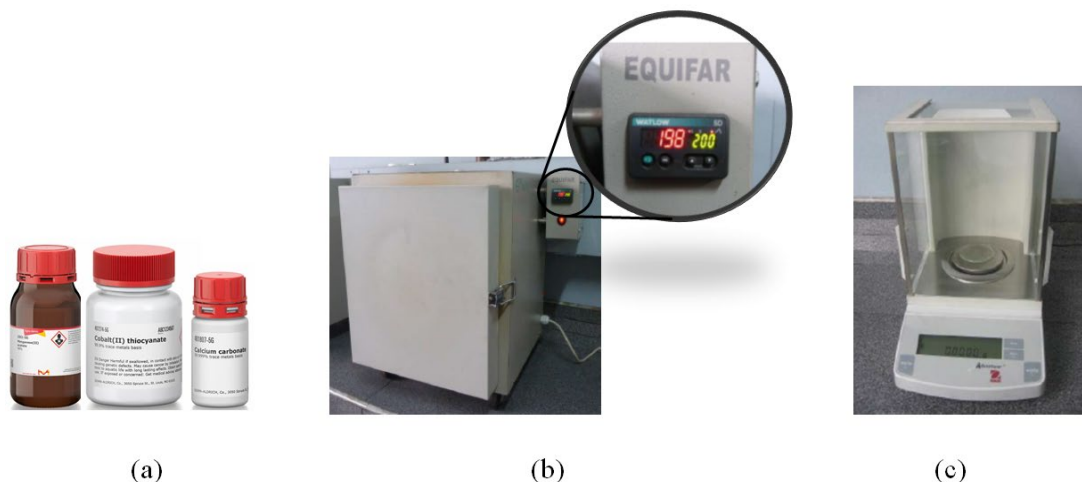


Figura 2-2: Secado y pesaje de precursores. (a) Reactivos de alta pureza. (b) Horno Equifar HMD03 durante el secado. (c) Balanza Adventurer analítica usada para el pesaje.

matrices de acero templado. Los comprimidos obtenidos fueron llevados nuevamente al horno para un nuevo tratamiento térmico de calcinación a 1173 K durante 24 horas. Este tratamiento térmico es importante, ya que las temperaturas de sinterización son comparables con las temperaturas de fusión de los óxidos de manganeso y cobalto, favoreciendo su difusión en los óxidos de tierras raras y evitando que salgan de la mezcla. Las fases de precalcincación y calcinación se realizaron en un horno equifar HMD03 como el que se muestra en la Figura 2-2(b).

Las Figura 2-3 (a) y (b) esquematizan las rampas de temperatura usadas en los procesos de precalcincación y calcinación de las muestras, exhibiendo una tasa de calentamiento constante (~ 100 K/h), una meseta a la temperatura de cada proceso y finalmente un descenso de temperatura por inercia térmica. En (c), (d) y (e) se observan los materiales usados para llevar a cabo los procesos intermedios a los tratamientos térmicos. Las pastillas obtenidas fueron maceradas nuevamente de forma manual durante 2 horas en medio líquido, aplicando alcohol isopropílico como solvente. Posterior, cada material se compactó en varias pastillas con espesores de alrededor de un milímetro para ser sometido a nuevos tratamientos térmicos de sinterización en la búsqueda de la fase final esperada. El primero de estos tratamientos se realizó a 1373 K durante 12 horas. El último tratamiento se llevó a cabo en tres fases a 1373 K por 12 horas, 1473 K por 2 horas y nuevamente 1373 K por 12 horas, buscando mejorar la cristalinidad y aumentar el tamaño de partícula, pero evitando la

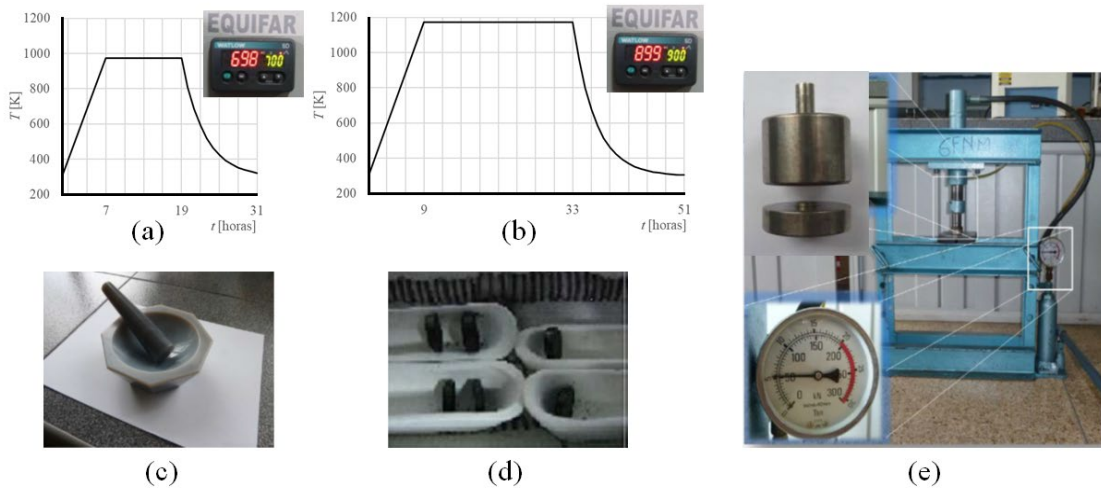


Figura 2-3: Procesos de precalcinación y calcinación de materiales. (a) Tratamiento térmico de precalcinación a 973 K durante 12 horas (Indicador en °C). (b) Tratamiento térmico de calcinación a 1173 K por 24 horas (Indicador en °C). (c) Mortero de ágata usado en el macerado manual de los materiales. (d) Pastillas en navecillas de alúmina. (e) Prensa hidráulica y matriz de acero templado usadas para la compactación de materiales en forma de pastillas cilíndricas.

pérdida de cobalto en la estructura, ya que ésta tuvo lugar en ensayos previos en los que se mantuvo la temperatura de 1473 K por 12 horas continuas. Los tratamientos de sinterización se realizaron usando un horno Lindberg/Blue STF55433PC-1, con láminas de platino como navecillas para evitar que el cobalto tienda a salir de la estructura a temperaturas mayores a 1373 K en tiempos superiores a 4 horas. La salida de cobalto se evidencia mediante manchas azules en los crisoles de alúmina de alta densidad usadas en estos ensayos. La Figura 2-4 muestra la secuencia de las rampas de temperatura aplicadas en el tratamiento de sinterización y el horno utilizado para su aplicación. Nuevamente se usó una tasa de calentamiento constante (~ 100 K/h) y se dejó enfriar por inercia térmica al terminar el proceso.

Durante todo el proceso de síntesis se efectuaron medidas de difracción de rayos X después de cada proceso realizado en las muestras, lo cual permitió determinar que tras el tratamiento mostrado en la Figura 2-4(b) se obtuvieron muestras de alta pureza y cristalinidad, conforme se discutirá en la siguiente sección del documento.

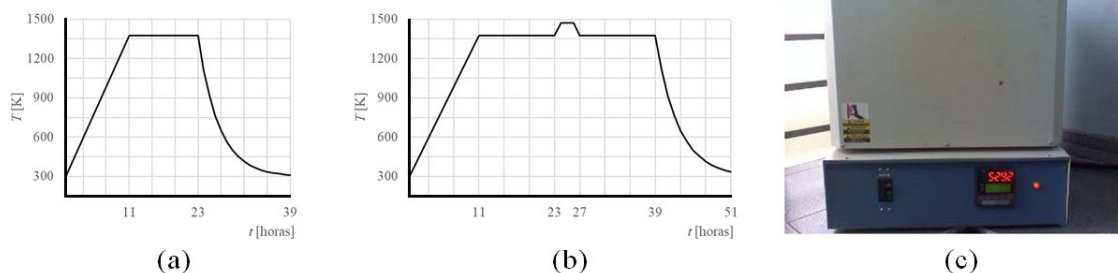


Figura 2-4: Procesos de sinterización de materiales. (a) Tratamiento térmico a 1373 K durante 12 horas. (b) Tratamiento térmico en tres fases 1173 K por 12 horas, 1473 K por 2 horas (adicionalmente deben considerarse 1 hora de subida y 1 hora de bajada) y 1373 K por 12 horas. (c) Horno Lindberg/Blue STF55433PC-1.

2.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada durante el desarrollo de la fase experimental con dos objetivos: primero, hacer un seguimiento cualitativo de la evolución de las fases durante los procesos mecánicos y térmicos a los que fueron sometidas las muestras y, segundo, realizar el análisis cuantitativo de la fase final obtenida en cada material para determinar los parámetros de red, posiciones atómicas y demás información asociada a la estructura cristalina de los materiales obtenidos. Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas a temperatura ambiente en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, mediante un difractómetro PANalytical X'Pert-Pro con ánodo de cobre ($\lambda_1 = 1.5405980 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1.5444260 \text{ \AA}$), en el rango entre 10° y 90° en 2θ , con un paso de 0.01° y dos segundos como tiempo de paso. El difractómetro utilizado funciona con la geometría Bragg–Brentano, también conocida como $\theta/2\theta$ que se muestra en la Figura 2-5. En esta geometría el tubo generador de rayos X y el detector se ubican en dos brazos móviles que recorren la misma circunferencia en direcciones opuestas, de manera que ambos barren el mismo ángulo con respecto al plano de la muestra, lo que equivale a un ángulo 2θ entre el haz incidente y el haz difractado. Esta geometría es la comúnmente usada para el estudio de muestras policristalinas en polvo [29].

En la sección 2.1 se mencionó que una de las mayores dificultades al usar el método de reacción de estado sólido para la síntesis es la posibilidad de que se formen fases secundarias durante el proceso, razón por la cual se realizaron medidas de difracción de rayos X para

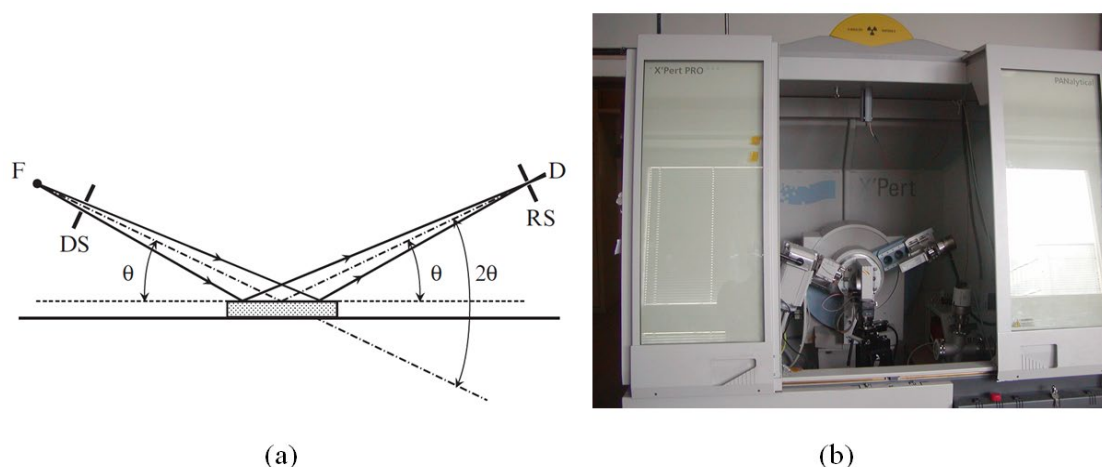


Figura 2-5: Geometría Bragg – Brentano para difracción de rayos X. (a) Esquema de configuración básica de la geometría. F: Foco de la fuente de rayos X, D: Detector, DS: rendija de divergencia y RS: Rendija de recepción. (b) Fotografía de un difractómetro PANalytical X'Pert-Pro con geometría Bragg–Brentano para muestras policristalinas [29].

evaluar la evolución de los materiales después del macerado inicial y después de cada tratamiento térmico. La Figura 2-6 muestra los resultados del análisis cualitativo realizado al $\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$ (se realizó uno similar para cada compuesto de la familia $\text{R}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$).

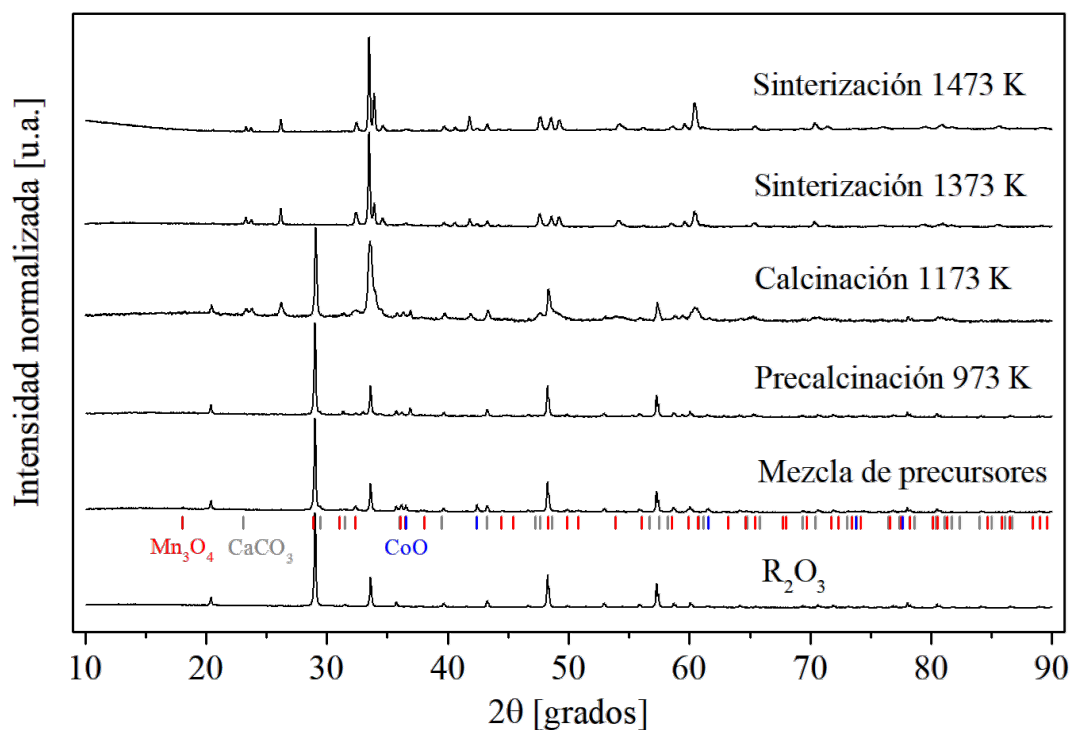


Figura 2-6: Análisis cualitativo del proceso de síntesis familia de materiales $\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$.

En la imagen se muestra el patrón de difracción del óxido de gadolinio Gd_2O_3 en la parte inferior. Este precursor (o su equivalente Dy_2O_3) se tomó como referencia inicial, dado que en las proporciones mezcladas para la obtención de los compuestos, éste corresponde a más del 50% de la masa total, lo que se ve reflejado en el patrón de difracción de la mezcla de precursores, donde es predominante el comportamiento del óxido de tierra rara con la presencia de pequeños picos adicionales asociados a los demás precursores. En el difractograma asociado a la precalcinación los cambios observados son poco perceptibles a la escala de la imagen, pero puede notarse una disminución en la intensidad de algunos picos y la desaparición de otros, lo cual puede asociarse con la descomposición de los carbonatos y el inicio de la difusión de los iones alcalino térreos y de metales de transición en los óxidos de tierras raras.

Las manganitas de tierras raras han sido fuertemente estudiadas desde inicios de este siglo debido a sus atractivas propiedades [13], [14], [30], [31] por esta razón es bien conocido que las manganitas de tierras raras ($RMnO_3$) tienden a cristalizar con la estructura cristalina que puede tomar simetría ortorrómbica o hexagonal, dependiendo del radio iónico de la tierra rara, de modo que los iones de mayor tamaño (La – Dy) toman simetría ortorrómbica y los de menor tamaño (Dy – Lu) la simetría hexagonal. En el caso de la manganita de disprosio ($DyMnO_3$) puede presentar simetría ortorrómbica o hexagonal debido a que el radio iónico del Dy se encuentra en el umbral entre estas dos simetrías [13], [14], [32]. Cuando se realizan sustituciones con iones alcalino térreos en las posiciones de las tierras raras, la estructura cristalina se estabiliza con simetría ortorrómbica debido al aumento del radio iónico efectivo en la posición A de la perovskita [28], [33], [34]. Por lo anterior, desde el inicio se presumía que los materiales sintetizados debían cristalizar con simetría ortorrómbica y, particularmente, con el grupo espacial No. 62. En la literatura existen múltiples reportes de manganitas de tierras raras con sustituciones de alcalinotérreos asociados con los ITA settings 1 y 3 (Pnma y Pbnm) de este grupo espacial [14].

En el patrón de difracción del proceso de calcinación en la Figura 2-6, se observa el inicio de la formación de materiales con estructura ortorrómbica y grupo espacial Pbnm. Simultáneamente puede verse la disminución en la intensidad de los picos asociados al óxido de tierra rara. En el proceso de sinterización realizado a 1373 K se nota la desaparición total

de los picos pertenecientes a los óxidos precursores, notándose que los picos presentes en este patrón coinciden con las posiciones esperadas para el grupo espacial Pbnm, pero aún anchos y poco definidos. Finalmente, en el patrón de difracción del tratamiento que alcanza los 1473 K se pueden observar picos bien definidos en las mismas posiciones del tratamiento anterior, lo que garantiza que se han obtenido materiales con un alto grado de pureza y cristalinidad. Los resultados del análisis cuantitativo se mostrarán en el capítulo 4 del documento.

2.2.1 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es una poderosa herramienta para el análisis de los patrones de difracción de rayos X, ya que, como se mencionó en el capítulo 1, permite determinar las posiciones e intensidades de los picos de difracción característicos de un material. Cuando se busca resolver la estructura cristalina de un material se debe tener en cuenta que es posible obtener estructuras muy cercanas para diferentes combinaciones de iones. Por lo tanto, entre mayor sea la cantidad de información de entrada de la que se dispone para el refinamiento, mejores serán los resultados obtenidos en el análisis. De igual manera debe considerarse que el proceso de refinamiento es iterativo y se busca minimizar una función que depende de muchas variables, por lo que siempre existe el riesgo de caer en un falso mínimo que impida alcanzar los mejores resultados en el refinamiento [20].

Además de los factores asociados a la ley de Bragg y la ecuación de intensidades discutidos en la sección 1.5.4, existen factores experimentales que afectan el patrón de difracción de rayos X y particularmente el ancho de los picos de difracción, el hecho de que los rayos X no sean estrictamente monocromáticos, la divergencia del haz, los anchos de las rendijas, el estado de uso del tubo de rayos X y demás efectos asociados con la óptica, electrónica y geometría del difractómetro, generan un aumento en el ancho de los picos de difracción llamado ensanchamiento instrumental. Este efecto puede caracterizarse y tenerse en cuenta durante el refinamiento, lo que permite hacer estimaciones del tamaño de cristalito o de las microtensiones estructurales presentes en el material. La función de ensanchamiento instrumental está dada por la ecuación la fórmula de Caglioti.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.2)$$

donde H es el ancho a la altura media del pico (FWHM por su sigla en inglés), U , V y W son parámetros que pueden ser refinados y θ es el ángulo de Bragg. Aunque la mayoría de programas usados para el refinamiento Rietveld permiten refinar los parámetros U , V y W cuando se busca determinar el tamaño de cristalito o el efecto de las microtensiones en la estructura es necesario caracterizar el ensanchamiento instrumental del difractómetro, usando una muestra patrón y dejando fijos estos parámetros durante el refinamiento. Para la caracterización instrumental del difractómetro utilizado, se tomó como muestra patrón el hexaboruro de lantano (LaB_6) en polvo. Sobre esta muestra se realizaron medidas de difracción de rayos X en configuraciones idénticas a las usadas en para los materiales estudiados para garantizar que las condiciones de uso del tubo fueran lo más similares posible. Las medidas sobre el LaB_6 se realizaron justo antes de las realizadas a los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. La Figura 2-7 muestra los resultados del refinamiento

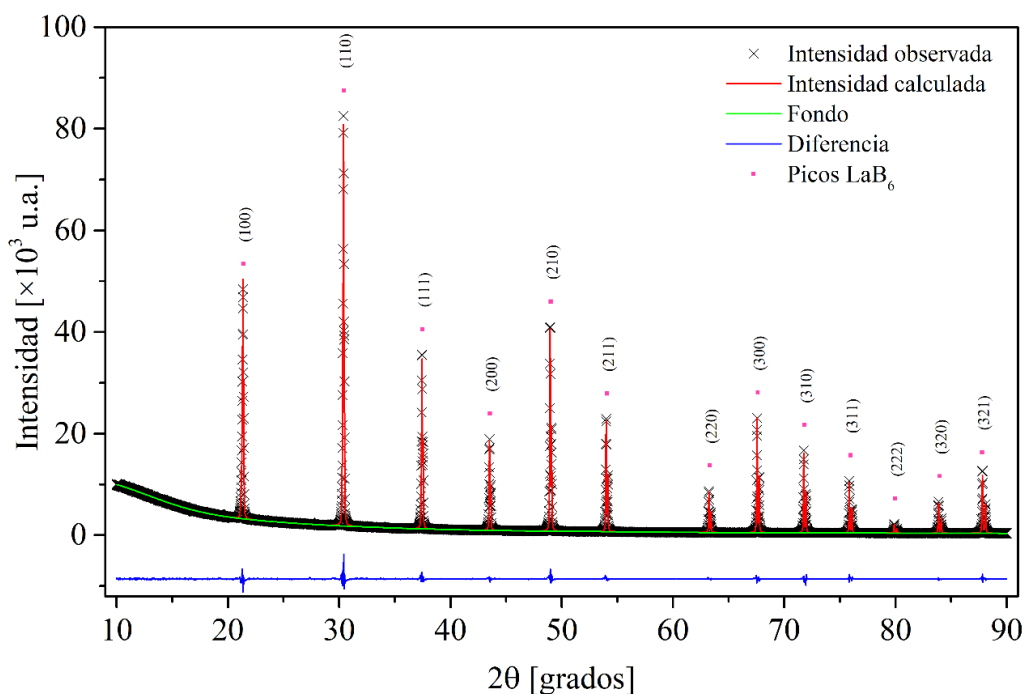


Figura 2-7: Refinamiento Rietveld de la muestra patrón LaB_6 . (x) Intensidades observadas en el patrón de difracción experimental. (Rojo) Patrón de difracción calculado a partir del refinamiento. (verde) Línea de fondo del patrón de difracción (Background). (Azul) diferencia calculada entre el patrón experimental y el calculado. (Rosa) Posiciones de los picos de difracción calculados por la ley de Bragg.

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de los experimentos de difracción de rayos X se utilizaron diferentes programas. Inicialmente, se utilizó PANalytical X'Pert HighScore Plus [35], para el análisis cualitativo de los difractogramas obtenidos durante el proceso de síntesis (ver Figura 2-6). Tras la obtención de las fases finales, se usó SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software) [9], [36], para determinar los parámetros de red y posiciones atómicas iniciales que se utilizaron en el refinamiento Rietveld de las estructuras cristalinas. El refinamiento fue llevado a cabo usando el programa GSAS y su interface de usuario EXPGUI [37], [38]. Finalmente, se utilizó el programa VESTA 3 [39], para la visualización de los modelos tridimensionales de las estructuras cristalinas obtenidas en el refinamiento. Adicionalmente, durante el refinamiento se utilizaron programas desarrollados por el autor del presente documento. El primero de éstos tuvo como objetivo facilitar la lectura, procesamiento y visualización de los datos gráficos y numéricos del refinamiento en una sola interface. El segundo programa fue desarrollado para garantizar que los diferentes resultados del refinamiento revelaran ciertas tendencias entre los diferentes materiales, ya que éstos pertenecen a una misma familia y sus variaciones tienen un carácter sistemático. De esta forma se implementó un método de refinamiento que permite utilizar la información de toda la familia en el análisis individual de cada material, obteniendo excelentes resultados.

2.3 Magnetización en función de la temperatura

En la sección 1.6, se mostraron los diferentes comportamientos observados en los materiales magnéticos y su dependencia con la temperatura. Para identificar el tipo de comportamiento magnético de los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura en el rango $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$, usando un sistema de medida de propiedades físicas (PPMS por sus siglas en inglés), producido y comercializado por Quantum Design, ubicado en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales CENM de la Universidad del Valle en Cali. El PPMS es un completo sistema que permite medir diferentes propiedades eléctricas, magnéticas y de transporte en los materiales. Para este trabajo se utilizó el PPMS en la configuración de magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer – VSM).

El modo VSM de Quantum Design es un magnetómetro de DC rápido y sensible. Como se muestra en la Figura 2-9, el VSM consta principalmente de un motor lineal (cabezal) que hace vibrar la muestra, un conjunto de bobinas de detección acopladas con bobinas de referencia que permiten medir la diferencia de potencial inducida y la frecuencia de oscilación de la muestra, un electroimán que genera campos magnéticos constantes en la vecindad de la muestra, sensores de temperatura e alta precisión y una barra no magnética que sostiene la muestra y transmite las vibraciones. Además, el sistema cuenta con componentes electrónicos para el control del motor lineal, la adquisición, amplificación y procesamiento de la respuesta de las bobinas detectoras. Este dispositivo tiene la capacidad de medir cambios de magnetización de menos de 10^{-6} emu aplicando una amplitud de oscilación relativamente grande (pico de 1 a 3 mm) y una frecuencia de 40 Hz [40].

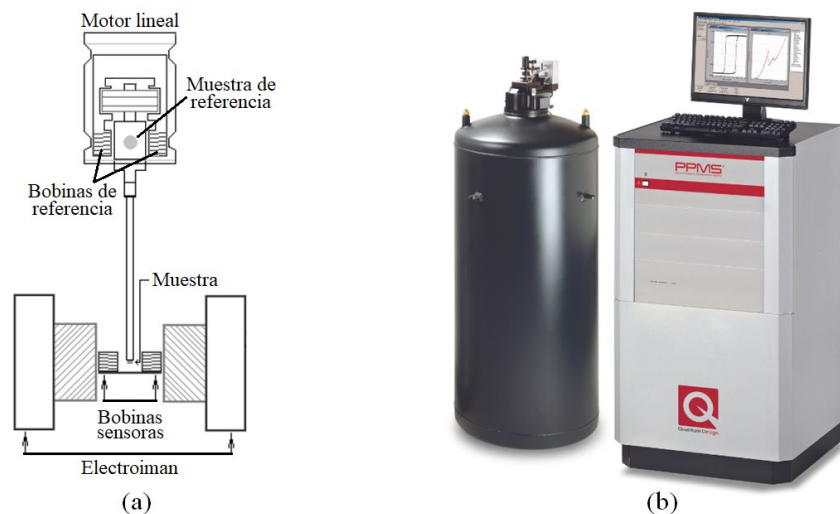


Figura 2-9: Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM). (a) Representación esquemática de las partes principales de un VSM. (b) Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) Quantum Design [40].

El método para medir la respuesta magnética de los materiales por medio de la configuración VSM fue propuesta por Simon Foner en 1959 y está basada en la ley de inducción de Faraday [41]. El funcionamiento del VSM se fundamenta en la medición de una diferencia de potencial inducida por el movimiento relativo de la muestra respecto a un grupo de bobinas detectoras. De acuerdo con la ley de inducción de Faraday, la diferencia de potencial inducida en una bobina está dada por

$$V_b = -N \frac{d\Phi}{dt} = -N \frac{d}{dt}(SB \cos \vartheta) \quad (2.3)$$

donde Φ es el flujo magnético a través de una de las espiras de la bobina, S la sección transversal y N es el número de vueltas de la bobina y B es la inducción magnética que produce el campo externo H sobre la muestra. Aplicando la ecuación de campos en medios materiales,

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.4)$$

donde M es la magnetización de la muestra definida por la ecuación (1.25) y considerando que el campo magnético externo es constante, es posible reescribir la ecuación (2.3) de la siguiente manera:

$$V_b = -NS \frac{d}{dt}(M \cos \vartheta) \quad (2.5)$$

Por otro lado, la muestra oscila periódicamente acoplada al motor lineal con amplitud A y frecuencia angular ω , de manera que el ángulo ϑ es proporcional al tiempo y a la frecuencia angular. Entonces, teniendo en cuenta que la magnetización es proporcional al momento magnético neto de la muestra μ , se puede demostrar que la diferencia de potencial en la bobina está dada por

$$V_b = \omega AC\mu \text{sen}(\omega t) \quad (2.6)$$

donde C es una constante de acoplamiento entre la vibración mecánica y la respuesta magnética del material. Por lo tanto, la diferencia de potencial oscila con la misma frecuencia de vibración de la muestra, siendo proporcional a su amplitud de oscilación y dependiendo del momento magnético neto de la muestra [40].

Las medidas de magnetización en función de la temperatura se realizaron sobre las muestras en polvo, con masas específicas que son mostradas en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3: Masa usadas en las medidas de magnetización en función de la temperatura.

Nombre corto	Formula	Masa usada [g ± 0.01]
GC00	Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	0.06
GS00	Gd ₂ SrMn ₃ O ₉	0.08
DC00	Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	0.06
DS00	Dy ₂ SrMn ₃ O ₉	0.04
GC05	Gd ₂ CaMn _{2.5} Co _{0.5} O ₉	0.05
GC10	Gd ₂ CaMn _{2.0} Co _{1.0} O ₉	0.05
GC15	Gd ₂ CaMn _{1.5} Co _{1.5} O ₉	0.05
DC05	Dy ₂ CaMn _{2.5} Co _{0.5} O ₉	0.04
DC10	Dy ₂ CaMn _{2.0} Co _{1.0} O ₉	0.05
DC15	Dy ₂ CaMn _{1.5} Co _{1.5} O ₉	0.05

2.4 Medidas de impedancia compleja

En la sección 1.7 del documento se definió la conductividad de los materiales, asociando este concepto con los tipos de materiales eléctricos. El recíproco de la conductividad es la resistividad ($\rho = 1/\sigma$) y también es una propiedad intrínseca de los materiales. El observable macroscópico asociado a estas dos propiedades es la resistencia R , definida por la ecuación (2.7)

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (2.7)$$

donde l es la longitud del conductor y S su sección transversal. A partir de la definición de resistencia, la ley de Ohm de la ecuación (1.32) puede escribirse en términos de la diferencia de potencial aplicada a los extremos del conductor (V) y de la intensidad corriente ($I = J/S$) como

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.8)$$

Esta relación es muy conocida en el análisis de circuitos eléctricos, pero su aplicación se limita a aquellos casos en los que la relación entre diferencia de potencial e intensidad de

corriente es lineal. Dispositivos con estas características son conocidos como resistores o resistencias lineales, pero en la vida cotidiana y particularmente en el ambiente tecnológico, existen muchos tipos de dispositivos que no pueden describirse de esta forma. Los casos más simples son las capacitancias y las inductancias en las que el comportamiento descrito por la ecuación (2.8) deja de tener sentido. Una generalización para este concepto consiste en definir la oposición al movimiento de cargas por medio de la impedancia compleja Z , cuya definición es similar a la de la resistencia, con la diferencia que, en este caso la diferencia de potencial y la intensidad de corriente dependen del tiempo.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} \quad (2.9)$$

donde V_0 e I_0 son las amplitudes de la diferencia de potencial y la corriente respectivamente, ω es la frecuencia angular con las que oscilan $V(t)$ e $I(t)$, φ es el ángulo de fase entre $V(t)$ e $I(t)$ que se muestra en la Figura 2-10. En las medidas de impedancia compleja suelen aplicarse pequeñas diferencias de potencial que varían en el tiempo de forma periódica, mientras, simultáneamente se mide la intensidad de corriente que circula por el material, el cual también tendrá un comportamiento periódico de igual frecuencia, pero con una diferencia de fase como se observa en la Figura 2-10. Expresando $I(t)$ y $V(t)$ en forma fasorial en la ecuación (2.9), la impedancia puede escribirse como una cantidad compleja

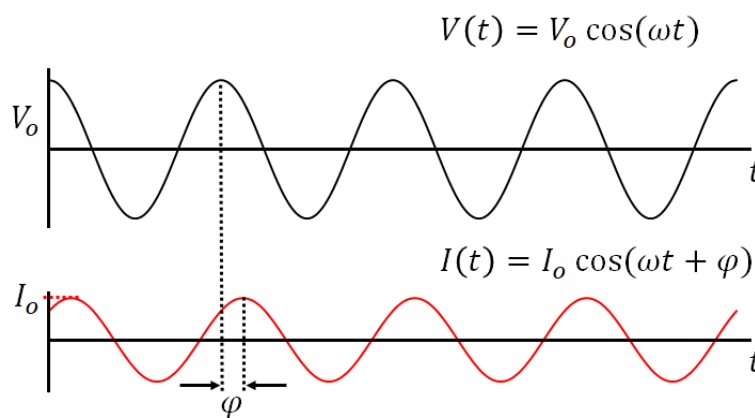


Figura 2-10: Representación gráfica del comportamiento de la señal de entrada $V(t)$ y la respuesta de corriente $I(t)$ en materiales no lineales.

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{-i\varphi} \quad (2.10)$$

donde $Z_0 = V_0/I_0$ es la magnitud de la impedancia y φ su dirección en el plano complejo que coincide con el ángulo de fase entre la entrada y la salida del circuito. Este ángulo de fase depende de las propiedades del material que determinan la forma en la que responde a la señal externa y de la frecuencia con la que oscila esta señal. La impedancia entonces se representa como número complejo que depende de la frecuencia de la forma

$$Z(\omega) = Z_0 \cos \varphi + iZ_0 \sin \varphi = Z' + iZ'' \quad (2.11)$$

El análisis de la forma en la que responde la impedancia compleja de un material, aplicando señales de diferentes frecuencias, es una herramienta muy útil para el estudio de las propiedades eléctricas del material, ya que por medio de esta técnica es posible obtener información acerca de los efectos que tienen sobre la respuesta eléctrica, los granos (forma, tamaño, composición), las fronteras de grano o los electrodos de contacto usados en la medida, dado que cada uno de estos responde de una forma característica a los diferentes rangos de frecuencia.

El estudio de las propiedades eléctricas de los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ se llevó a cabo en el laboratorio del Grupo de Física de Nuevos Materiales del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. El sistema de medición fue desarrollado a partir de un medidor LCR modelo 4263B de Agilent y un controlador de temperatura LakeShore Cryotronics modelo 332. Estos equipos de alta precisión y sensibilidad fueron controlados por comunicación GPIB por medio de LabVIEW. Las medidas se realizaron en un rango de temperatura de 65 K a 300 K, usando un criostato Janis Research ST-100 refrigerado con nitrógeno líquido. La Figura 2-11 muestra imágenes de referencia para los equipos utilizados en las medidas de caracterización eléctrica.

Las muestras fueron colocadas en el interior del criostato Janis Research ST-100 en un ambiente de vacío medio (-30 PSI). Este dispositivo cuenta con dos conectores de 10 pines (entre otros) para la comunicación con los equipos de medida. La parte interior de uno de



Figura 2-11: Equipos utilizados para la implementación del sistema de medida de las propiedades eléctricas de la familia de materiales $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. (a) Medidor LCR Agilent 4263B. (b) Controlador de temperatura LakeShore Cryotronics 332. (c) Criostato Janis Research ST-100.

estos conectores fue utilizada para el control y medición de temperatura, 4 pines fueron asignados a la conexión del sensor de temperatura (Diodo de silicio DT-470-SD-13) y 2 pines más se usaron para la alimentación del calentador interno del criostato (Resistencia 50 W). Las conexiones de medida y control de temperatura fueron realizadas mediante alambres de cobre aislados con esmalte dieléctrico. El segundo conector, en su parte interna, fue cableado para las conexiones del portamuestras utilizado para las medidas de impedancia compleja. Debido a que las medidas realizadas involucraban altas frecuencias, para estas conexiones fueron implementados cables coaxiales con blindaje de malla para evitar interferencias y ruido en las medidas.

El Controlador de temperatura LakeShore Cryotronics 332 tiene una alta compatibilidad con el criostato utilizado, garantizando la precisión y confiabilidad de las medidas de temperatura debido a que las curvas de calibración para el sensor de temperatura vienen precargadas en el software del equipo. Adicionalmente, tiene disponibles configuraciones para el control de temperatura con diferentes niveles de potencia máxima del calentador, permitiendo variar la fracción de potencia aplicada en cada nivel. Por lo anterior, permite controlar con alta precisión las variaciones de temperatura. El medidor LCR fue configurado para medir el módulo de la impedancia y el ángulo de fase (Z y φ en las ecuaciones (2.10)

y (2.11)). Al igual que en el interior del criostato, las conexiones externas se realizaron mediante cable coaxial con blindaje de malla. El control de las medidas se realizó desde un computador de escritorio por medio del software National Instruments Labview. En este entorno de programación se desarrolló el código con el que se realizaron las medidas de forma automatizada. Partiendo de las librerías desarrolladas por los fabricantes, se implementó un programa que permitía controlar la tasa de calentamiento del portamuestras y realizar un barrido de cuatro frecuencias (0.1, 1, 10 y 100 kHz) con la correspondiente lectura de impedancia y fase por cada medición de temperatura. La Figura 2-12 muestra esquemáticamente el montaje experimental realizado para las medidas de caracterización eléctrica de la familia de materiales $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$.

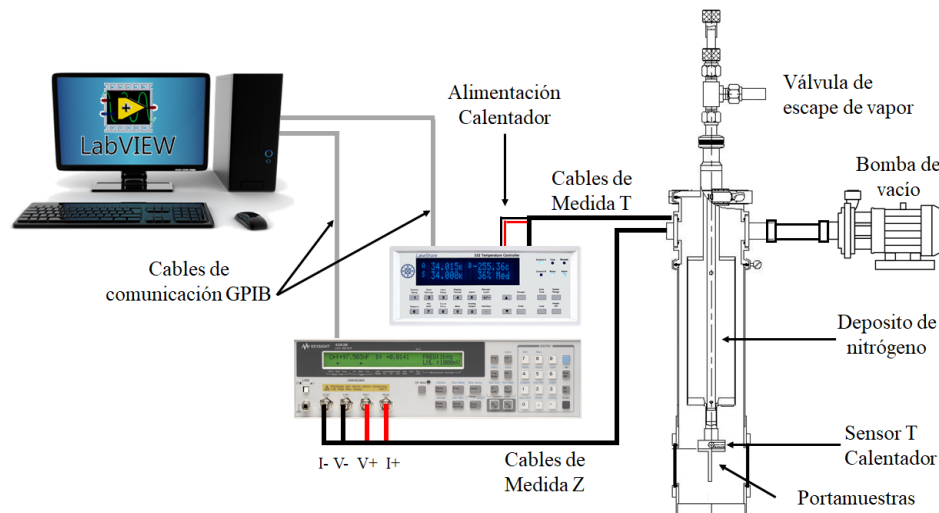


Figura 2-12: Montaje realizado para la medición de la impedancia compleja en función de la temperatura y la frecuencia.

El portamuestras utilizado se construyó a partir del accesorio para medidas de resistividad del criostato. En la Figura 2-13 se muestra el esquema de construcción del portamuestras. Inicialmente, se fijó una lámina delgada de mica para aislar eléctricamente el accesorio de bronce del sistema de medida. Sobre la lámina aislante se dispuso una capa conductora con pintura de plata. En el extremo del accesorio se fijó un soporte de teflón, en el que se colocaron electrodos metálicos recubiertos de oro para mejorar su conducción. Las muestras utilizadas se cortaron en forma rectangular con espesores inferiores a un milímetro. Las caras de mayor área superficial fueron pulidas y se colocaron delgadas capas de pintura de

plata, para obtener una configuración semejante a un condensador de placas paralelas. El sistema de medida fue diseñado considerando el método de dos puntas [42], de manera que cada electrodo de oro está conectado a un terminal de corriente y otro de voltaje simultáneamente, para obtener un montaje similar la que se observa en la Figura 2-13(b). La Tabla 2-4 muestra las características geométricas de las pastillas utilizadas para la medición de las propiedades eléctricas de la familia de materiales $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$.

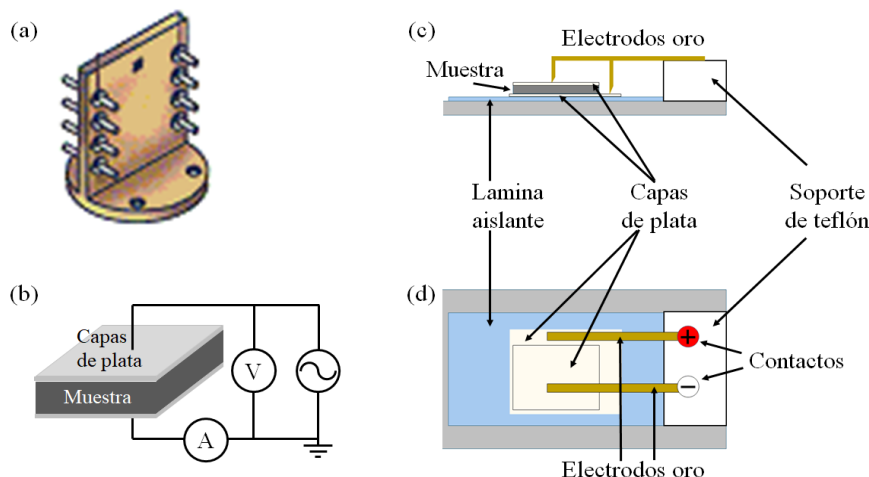


Figura 2-13: Portamuestras utilizado para medidas de caracterización eléctrica. (a) Accesorio para medición de resistividad del criostato Janis Research ST-100. (b) Representación esquemática del sistema de 2 puntas usado para las medidas. (c) Vista lateral de la disposición de muestra y portamuestras en el sistema. (d) Vista superior de la disposición de muestra y portamuestras en el sistema.

Tabla 2-4: Geometría de las muestras usadas en las medidas de impedancia compleja en función de la temperatura.

Nombre corto	Formula	Área [cm ² ± 0.003]	Espesor [cm ± 0.005]
GC00	Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	0.080	0.035
GS00	Gd ₂ SrMn ₃ O ₉	0.118	0.050
DC00	Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	0.071	0.025
DS00	Dy ₂ SrMn ₃ O ₉	0.126	0.030
GC05	Gd ₂ CaMn _{2.5} Co _{0.5} O ₉	0.069	0.040
GC10	Gd ₂ CaMn _{2.0} Co _{1.0} O ₉	0.183	0.030
GC15	Gd ₂ CaMn _{1.5} Co _{1.5} O ₉	0.090	0.045
DC05	Dy ₂ CaMn _{2.5} Co _{0.5} O ₉	0.178	0.040
DC10	Dy ₂ CaMn _{2.0} Co _{1.0} O ₉	0.101	0.040
DC15	Dy ₂ CaMn _{1.5} Co _{1.5} O ₉	0.074	0.040

3. Resultados y análisis

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la síntesis de la familia de compuestos $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. De igual manera, se presenta el refinamiento Rietveld de las estructuras cristalinas que confirman la obtención de los materiales en las fases esperadas con alta pureza. Del mismo modo, se discuten los resultados obtenidos en las medidas de caracterización eléctrica y magnética. Cada parte del análisis se dividirá en tres subgrupos de materiales, definidos por las similitudes en su composición. El primer subgrupo está definido por los materiales en los que no se realizaron sustituciones con cobalto, definidos por la fórmula genérica $R_2AMn_3O_9$. Estos resultados serán comparados con los reportes existentes en la literatura acerca de manganitas de tierras raras con iones alcalinotérreos en las posiciones A de la perovskita. Los otros dos subgrupos corresponden a los materiales definidos por $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ y $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, con los que se evaluará el efecto de la inclusión del cobalto en la estructura cristalina y en las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.

3.1 Síntesis y caracterización estructural

Los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ fueron obtenidos mediante el método de reacción de estado sólido descrito en la sección 2.1 del documento. El seguimiento realizado por medio de difracción de rayos X (ver Figura 2-6), muestra la obtención de fases cristalinas de alta pureza tras el último tratamiento térmico realizado, que alcanzó los 1473 K para todos los materiales. Previamente se discutió que se esperaba obtener materiales con simetría ortorrómbica, pertenecientes al grupo espacial Pbnm, debido a la composición propuesta para la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. Esta hipótesis fue confirmada a través del uso del programa Panalytical X'Pert HighScore Plus, que cuenta con la opción de buscar y emparejar (search

and match) los difractogramas obtenidos con patrones de difracción disponibles en extensas bases de datos, tanto experimentales [43], como teóricas [44], [45]. La opción de buscar y emparejar facilitó la identificación de la simetría y del grupo espacial en las fases obtenidas, ya que el algoritmo de búsqueda del código, mostró que las opciones con un mayor índice de coincidencia (variable *Score* en el programa) siempre concuerdan con manganitas de tierras raras de composiciones similares a los materiales estudiados, cuyas simetrías y grupo espacial corresponden a los esperados (No. 62 – Pnma/Pbnm). La Figura 3-1 muestra la representación esquemática de la estructura cristalina de la familia de materiales $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. Las imágenes fueron construidas por medio del programa VESTA [39], a partir de los datos obtenidos mediante el refinamiento de uno de los materiales de la serie.

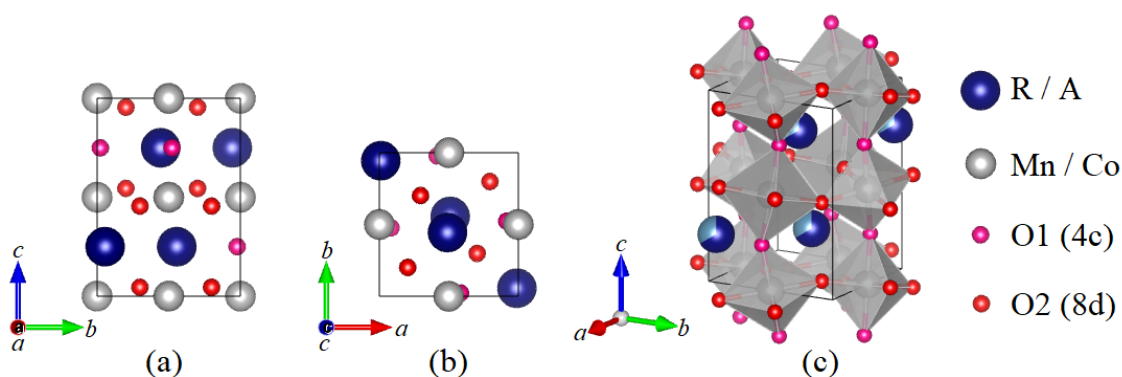


Figura 3-1: Representación esquemática de la estructura cristalina de la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$. (a) Vista lateral. (b) Vista superior. (c) Modelo 3D de la estructura cristalina

Como se mostrará en las siguientes secciones, la estructura cristalina de todos los materiales es muy similar, presentando pequeñas variaciones entre los parámetros de red y las posiciones atómicas, por lo cual la Figura 3-1 puede representar por igual a cualquiera de los materiales de la familia estudiada. En la vista lateral mostrada en la Figura 3-1(a) se puede observar que en la dirección del eje *c* se presenta alternancia entre planos de los metales de transición (Mn o Co) y planos de tierras raras o alcalinotérreos. De igual manera se ve la misma alternancia entre los planos de oxígenos nombrados O1 y O2 en la figura. Aunque en esencia no existen diferencias entre estos iones O^{2-} , sus posiciones atómicas son generadas por diferentes operaciones de simetría del grupo espacial, razón por la cual debe

hacerse esta distinción en la imagen. En la Figura 3-1(c) se muestra la representación octaédrica característica de las perovskitas, observándose que los oxígenos O1 conectan los octaedros MnO_6 de manera vertical, mientras los oxígenos O2 lo hacen en forma horizontal¹. Nótese, además, que la simetría ortorrómbica obliga a definir los vectores \vec{a} y \vec{b} de la base cristalina de forma diferente a la que se muestra en la Figura 1-1(c) para la perovskita cúbica ideal, donde los octaedros ocupan los vértices del cubo. En este caso la diferencia entre las longitudes de \vec{a} y \vec{b} obliga a elegir un sistema de coordenadas que ubica los octaedros en el centro de las aristas para garantizar la perpendicularidad entre estas direcciones. La relación entre los ejes de la simetría ortorrómbica y los ejes de la simetría pseudocúbica mostrada en la Figura 3-2 están dados por las expresiones

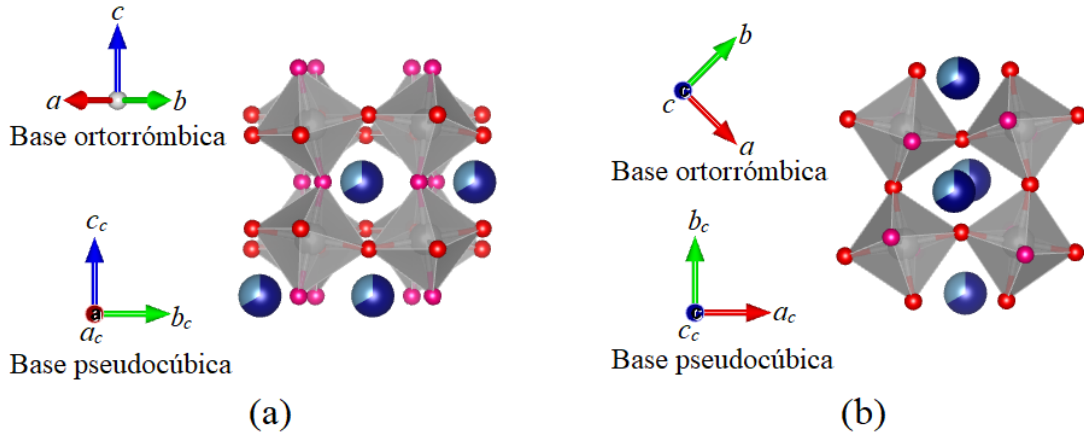


Figura 3-2: Representación esquemática de la estructura pseudocúbica asociada a la familia $\text{R}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$. (a) Vista lateral: Rotaciones octaédricas en antifase respecto al eje \vec{a}_c (equivalentes para \vec{b}_c). (b) Vista superior: Rotaciones octaédricas en fase respecto al eje \vec{c}_c .

$$\vec{a}_c = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}); \quad \vec{b}_c = \frac{1}{2}(\vec{b} - \vec{a}); \quad \vec{c}_c = \frac{\vec{c}}{2} \quad (3.1)$$

donde \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} corresponden a los vectores de la base ortorrómbica mostrados en la Figura 3-2(a) y \vec{a}_c , \vec{b}_c y \vec{c}_c los ejes de la base pseudocúbica de la Figura 3-2(b), denominada de esta forma ya que sus ejes no son perpendiculares entre sí y sus magnitudes no son iguales. En

¹ Las direcciones en las que se conectan los octaedros no son estrictamente vertical y horizontal debido a las inclinaciones de éstos.

la Figura 3-2 es posible observar las rotaciones de los octaedros MnO_6 , que tienen lugar en fase respecto al eje \vec{c}_c , mientras que respecto a las direcciones \vec{a}_c y \vec{b}_c se presentan rotaciones en antifase, generando la duplicación en la magnitud del eje \vec{c} de la simetría ortorrómbica respecto a la simetría cúbica, como se discutió en la sección 1.2.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para cada material de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, fueron analizados mediante el método Rietveld, confirmando la obtención de fases cristalinas similares a la descrita anteriormente. Los resultados del refinamiento sugieren que los materiales han sido obtenidos con un alto grado de pureza y cristalinidad, conforme se discutirá en las próximas secciones del documento.

3.1.1 Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $R_2AMn_3O_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr)

Las manganitas de tierras raras son materiales ampliamente estudiados debido a la gran variedad de propiedades que exhiben y sus posibles aplicaciones en diversas ramas de la tecnología [13], [14], [28], [31], [32], [46]. Por esta razón, es posible encontrar reportes de materiales cuya composición es igual o similar a la de la serie $R_2AMn_3O_9$ (R = Gd, Dy; A = Ca, Sr). En esta sección el interés se centrará en observar el efecto de los iones de tierras raras y los iones alcalinotérreos en la posición A de la perovskita. Vale la pena mencionar que el radio iónico de las tierras raras es bastante similar entre sí, variando tan sólo en un 2.3% entre el Gd y el Dy, mientras para los iones alcalino térreos hay aumentos cercanos al 10% y al 15% para el Ca y el Sr respectivamente [47].

Los diferentes resultados procedentes del refinamiento Rietveld serán comparados entre sí, tomando como parámetro de comparación el radio iónico efectivo de la posición A, ya que este es el parámetro más significativo que cambia entre las diferentes configuraciones de la familia definida por la fórmula genérica $R_2AMn_3O_9$. El radio iónico efectivo para la posición A se calculó a través de la siguiente relación

$$R_{eff} = \frac{2R_R + R_A}{3} \quad (3.2)$$

donde R_R y R_A son los radios iónicos de la tierra rara y del alcalinotérreo. La Tabla 3-1 muestra los valores reportados para los radios de los Dy^{3+} , Gd^{3+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , de igual manera, los radios iónicos efectivos calculados para cada configuración de la familia $R_2AMn_3O_9$.

Tabla 3-1: Radios de los iones de tierras raras y alcalino térreos. Cálculo de los radios iónicos efectivos para la posición A de la perovskita [47].

Radios iónicos [Å]	$R_{Dy} = 1.213$	$R_{Gd} = 1.243$
$R_{Ca} = 1.340$	$R_{eff}(Dy_2Ca) = 1.256$	$R_{eff}(Gd_2Ca) = 1.275$
$R_{Sr} = 1.440$	$R_{eff}(Dy_2Sr) = 1.289$	$R_{eff}(Gd_2Sr) = 1.309$

Las figuras Figura 3-3 a Figura 3-6 muestran los resultados gráficos producidos a partir del refinamiento realizado a los patrones de difracción de los materiales del subgrupo $R_2AMn_3O_9$. Para estos cuatro materiales se consideraron datos estructurales asociados a la simetría ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$.

En las figuras Figura 3-3 a Figura 3-6 puede verse un excelente ajuste entre las intensidades experimentales (\times) y las intensidades calculadas a partir de la estructura obtenida por el refinamiento (línea roja). De igual manera, la relación entre las intensidades y la línea de fondo (línea verde), permite afirmar que los patrones de difracción cuentan con suficiente calidad para que los resultados del refinamiento sean confiables. Finalmente, la curva de diferencia (línea azul) confirman la calidad del ajuste logrado en todos los casos por medio del refinamiento.

La Tabla 3-2 muestra los resultados numéricos obtenidos para el refinamiento Rietveld de los materiales de la familia $R_2AMn_3O_9$. Las posiciones atómicas del manganeso son fijas y están dadas por la posición Wyckoff 4b que corresponde las coordenadas fraccionales $(1/2, 0, 0)$ y sus equivalentes.

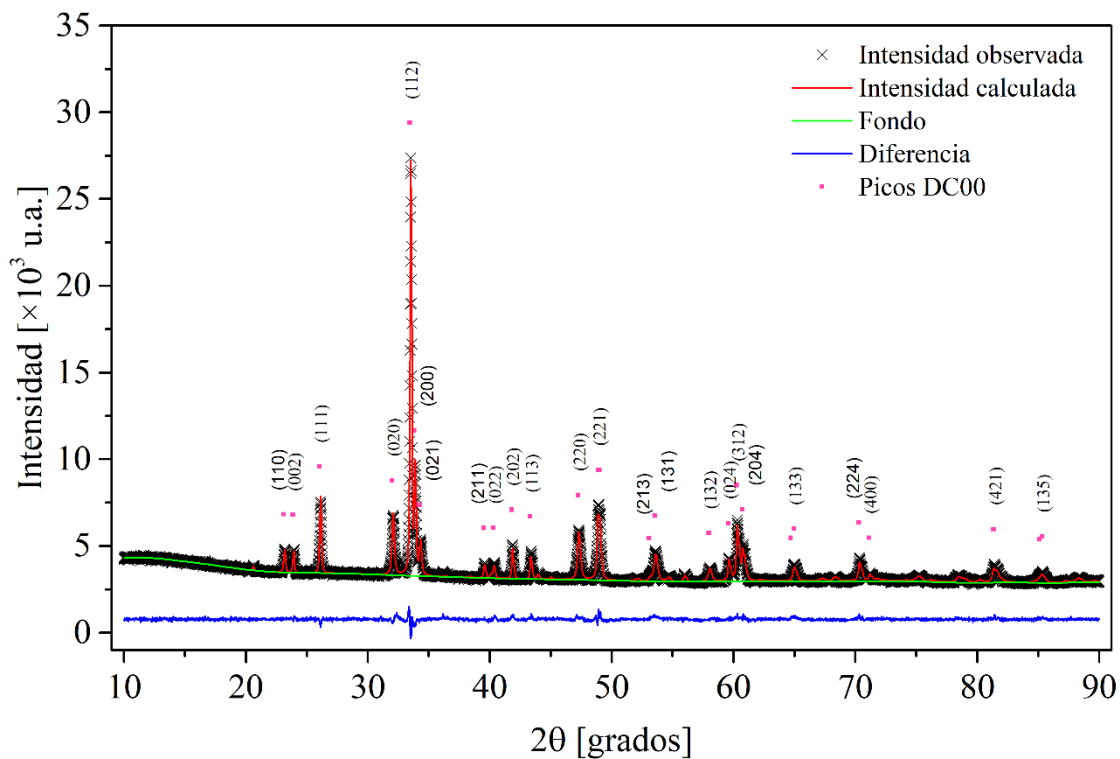


Figura 3-3: Refinamiento Rietveld $Dy_2CaMn_3O_9$.

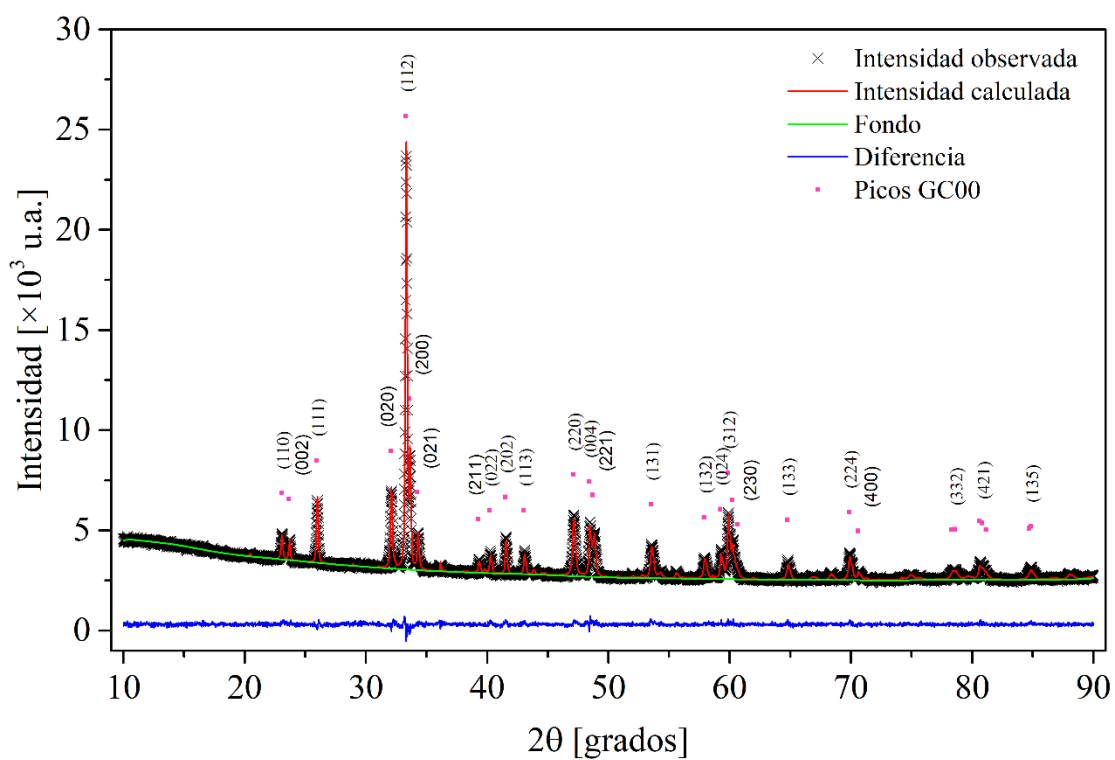


Figura 3-4: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_3O_9$.

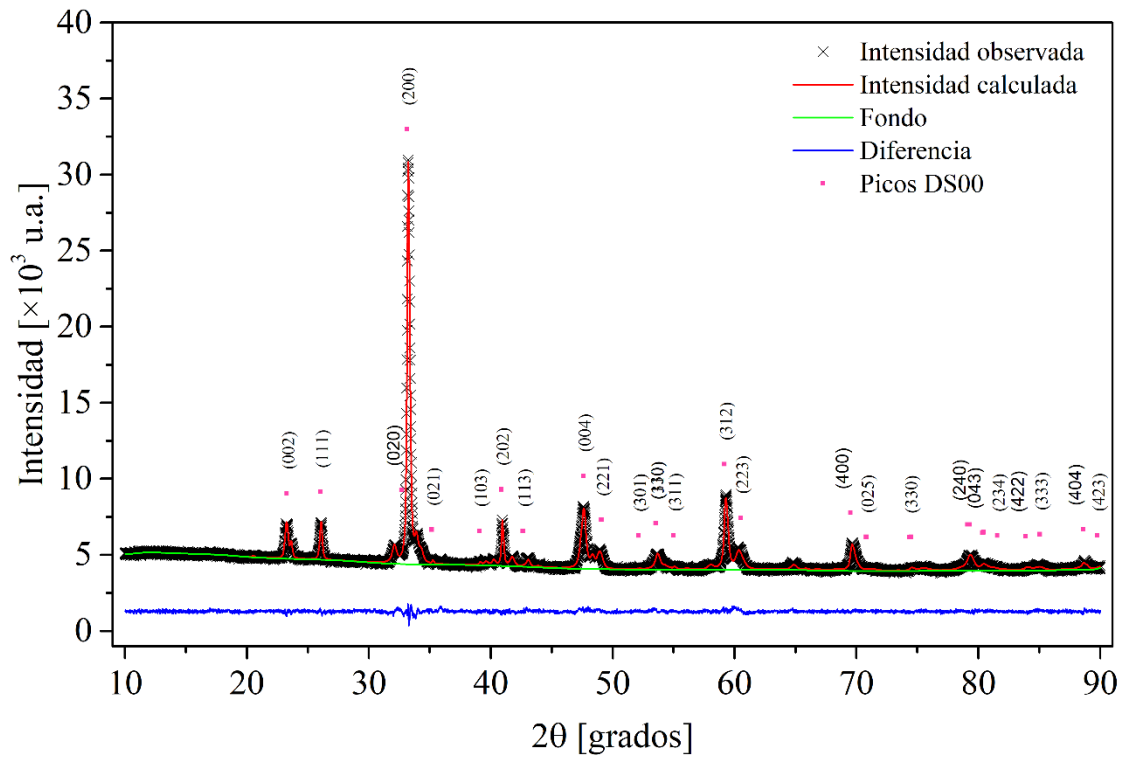


Figura 3-5: Refinamiento Rietveld $\text{Dy}_2\text{SrMn}_3\text{O}_9$.

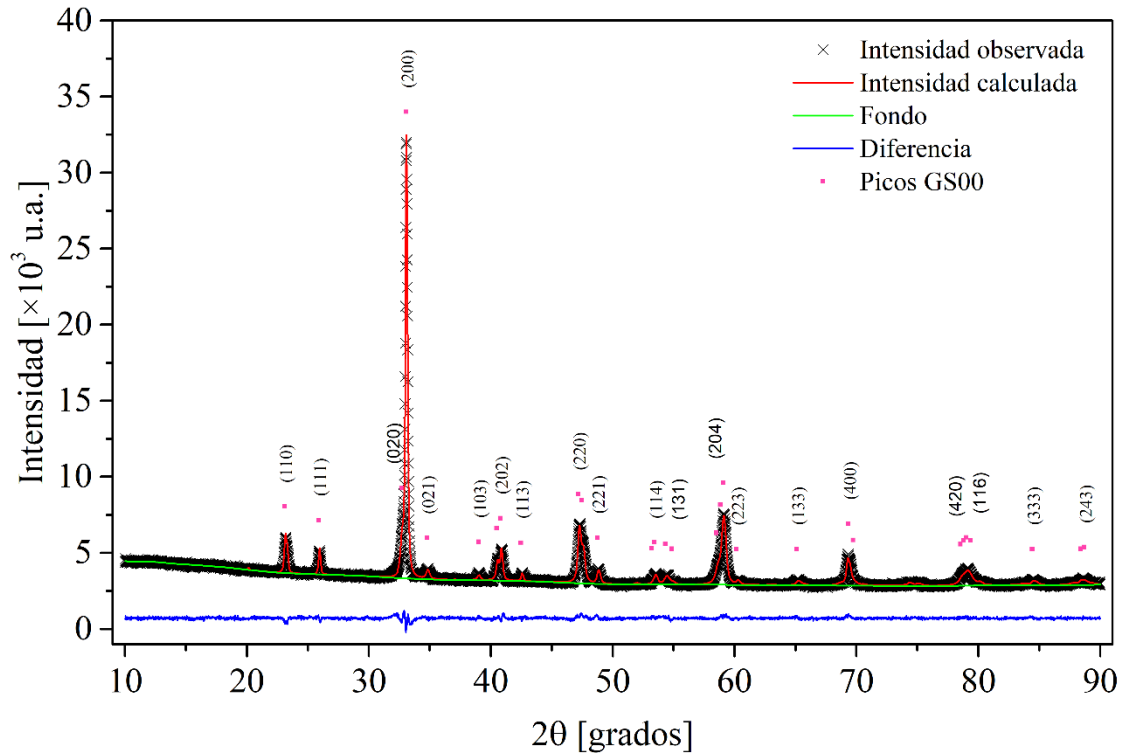


Figura 3-6: Refinamiento Rietveld $\text{Gd}_2\text{SrMn}_3\text{O}_9$.

Tabla 3-2: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $R_2AMn_3O_9$.

MATERIAL		Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	Dy ₂ SrMn ₃ O ₉	Gd ₂ SrMn ₃ O ₉
χ^2		1.32	1.16	1.98	1.41
Rp		1.95%	1.90%	2.23%	2.00%
Rwp		1.48%	1.47%	1.65%	1.51%
a (Å ± 0.0001)		5.3034	5.3405	5.3857	5.4228
b (Å ± 0.0001)		5.5942	5.5892	5.5030	5.4830
c (Å ± 0.0002)		7.4643	7.5228	7.6039	7.6606
Volumen (Å ³ ± 0.01)		221.45	224.55	225.36	227.77
Masa celda unitaria (g)		898.5	884.5	961.9	947.9
Densidad (g/Å ³)		6.74	6.54	7.09	6.91
Pos at. R/A	x	0.515	0.512	0.508	0.506
Wyckoff 4c	y	0.566	0.561	0.547	0.540
$z=0.25$	U_{iso}	0.0006	0.0036	0.0007	0.0035
Pos at. O1	x	0.101	0.098	0.078	0.072
Wyckoff 4c	y	0.475	0.476	0.465	0.477
$z=0.25$	U_{iso}	0.0058	0.0012	0.0091	0.0544
	x	0.203	0.208	0.228	0.228
Pos at. O2	y	0.190	0.196	0.220	0.237
Wyckoff 8c	z	0.547	0.546	0.553	0.550
	U_{iso}	0.0152	0.00121	0.0016	0.0002
Ángulos (grados±0.1)	$Mn-O1-Mn$	146.9	147.8	152.7	155.8
	$Mn-O2-Mn$	148.6	150.7	153.6	156.2
	$Mn-O2^*-Mn$	148.6	150.7	153.6	156.2
Distancia (Å ± 0.02)	Mn-O1	1.95	1.96	1.96	1.96
	Mn-O2	2.07	2.06	2.01	2.01
	Mn-O2*	1.93	1.94	1.95	1.94

Los parámetros de ajuste reportados en la Tabla 3-2, confirman la calidad de los refinamientos, permitiendo observar ciertas tendencias en algunos de los resultados. Inicialmente puede observarse una tendencia creciente en los parámetros de red a y c proporcional al aumento del radio iónico efectivo de la posición A (de izquierda a derecha en la tabla). En el caso del parámetro b , la tendencia es decreciente como se muestra en la Figura 3-7.

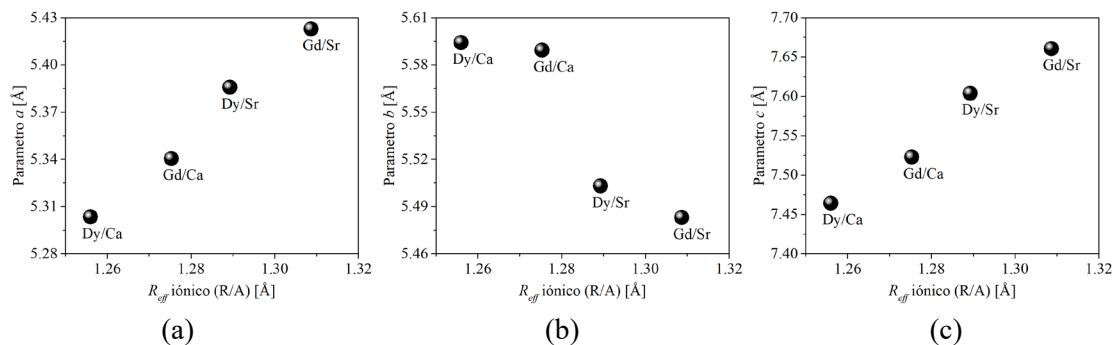


Figura 3-7: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $R_2AMn_3O_9$. (a) Parámetro de red a. (b) Parámetro de red b. (c) Parámetro de red c.

Como consecuencia del comportamiento de los parámetros de red, el volumen de la celda unitaria también presenta una tendencia creciente, proporcional al radio iónico efectivo de la posición A. Este es un resultado fácil de explicar, dado que el catión A ocupa el centro de la estructura, por lo tanto, con el aumento de tamaño, la celda debe también aumentar su volumen para dar mayor espacio a este catión, resultando en el incremento de los parámetros a y c. La reducción del parámetro b puede asumirse como una tendencia a la simetría tetragonal con el aumento del radio iónico, ya que con el aumento del radio iónico del catión A, el factor de estructura del material (ver ecuación (1.6) aumenta, acercándose a la unidad y, por lo tanto, aumenta la simetría de dicha estructura.

En la Tabla 3-2 también pueden verse los ángulos de enlace entre los octaedros MnO_6 y las distancias calculadas entre los cationes Mn^{3+} y los aniones O^{2-} . Los oxígenos nombrados $O2^*$ corresponden a una posición Wyckoff 8d diferente a la que se muestra en la tabla, de manera que estos tres oxígenos determinan las direcciones de la base pseudocúbica mostrada en la Figura 3-2. El oxígeno en la posición 4c ($O1$) se orienta en la dirección \vec{c}_c , y los oxígenos en las posiciones 8d ($O2$ y $O2^*$) se orientan en las direcciones \vec{a}_c y \vec{b}_c respectivamente. De esta manera, los ángulos medidos están relacionados con la inclinación de los octaedros respecto a estos ejes, y las distancias dan cuenta de la simetría de los octaedros. Por lo anterior, es posible relacionar los resultados del refinamiento con características asociadas a las manganitas que fueron discutidas en el capítulo 2. Primero podemos confirmar que los octaedros MnO_6 presentan rotaciones idénticas respecto a dos direcciones y una tercera rotación de diferente valor en la dirección restante. Por otro lado,

se confirma la presencia de distorsiones en los octaedros asociadas con el efecto Jahn Teller característico de las manganitas. En todos los casos notamos que dos de las distancias tienen valores comparables alrededor. La figura 3-8 muestra esquemáticamente el efecto de las inclinaciones y deformaciones de los octaedros MnO_6 , donde podemos ver que el ángulo de inclinación de los octaedros corresponde a la mitad del ángulo suplementario respecto al reportado en la tabla 3-2.

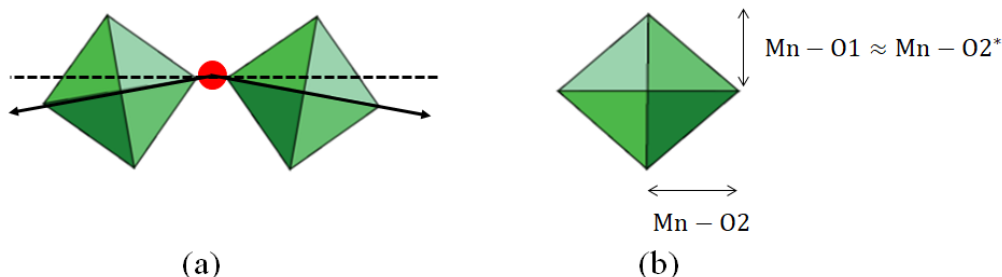


Figura 3-8: Representación esquemática de las rotaciones y distorsiones octaédricas en la familia $R_2AMn_3O_9$. (a) inclinación de los octaedros con respecto a la dirección del vector de la base (línea punteada). (b) Deformaciones octaédricas asociadas al efecto Jahn Teller.

3.1.2 Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ ($x = 0.0; 0.5; 1.0$ y 1.5)

En la sección anterior se discutió el efecto del cambio de iones en la posición A de la perovskita, dando lugar a cuatro diferentes combinaciones, y como consecuencia, a cuatro radios iónicos efectivos asociados a cada combinación. En esta sección se evaluará el efecto de la sustitución con iones de cobalto en las posiciones del manganeso. Anteriormente se tuvo en cuenta el radio iónico efectivo como parámetro de comparación entre las configuraciones del sistema $R_2AMn_3O_9$, pero en este caso el radio iónico efectivo de la posición A permanece constante, mientras el de la posición B varía de forma proporcional al grado de sustitución de Co en las posiciones Mn. El radio iónico efectivo de esta posición estará dado por la ecuación 3.3

$$R_{eff} = \frac{2(3-x)R_{Mn3} + 2xR_{Co3} + (3-x)R_{Mn4} + xR_{Co4}}{9} \quad (3.3)$$

donde R_{Mn3} , R_{Co3} , R_{Mn4} y R_{Co4} son los radios de los iones Mn^{3+} , Co^{3+} , Mn^{4+} y Co^{4+} respectivamente, todos considerando una coordinación octaédrica. La ecuación 3.3 es válida para cualquier combinación de tierra rara y alcalinotérreo. En la tabla 3-3 se muestran los radios de los iones que alternan la posición B y los radios iónicos efectivos obtenidos a partir de la ecuación 3.3 para los valores de $x = 0.0$; 0.5; 1.0 y 1.5.

Tabla 3-3: Radio iónico efectivo para la familia $R_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$.

Ion	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Co^{3+}	Co^{4+}
R iónico	0.645	0.53	0.61	0.53
Sustitución	$x = 0.0$	$x = 0.5$	$x = 1.0$	$x = 1.5$
R_{eff} iónico	0.6067	0.6028	0.5989	0.5950

Debido a que los radios iónicos reportados para los iones Mn^{4+} y Co^{4+} son iguales, y el radio iónico del Co^{3+} es menor que el del Mn^{3+} , el radio iónico efectivo del sistema es inversamente proporcional al grado de sustitución x .

Las figuras 3-9 a 3-11 muestran los resultados gráficos procedentes del refinamiento realizado a los patrones de difracción de los materiales del subgrupo $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$. Los resultados son muy similares a los observados en la figura 3-4, correspondiente al $Gd_2CaMn_3O_9$. Los resultados numéricos del refinamiento son presentados en la tabla 3-4, donde nuevamente se omiten las posiciones de Wyckoff 4b del manganeso.

Los resultados correspondientes a la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ también muestran tendencias similares a las observadas en los materiales sin sustitución, es decir, el comportamiento de sus parámetros de red también revela una respuesta dependiente del radio iónico efectivo, pero en este caso de la posición B de la perovskita. Se debe resaltar que al cambiar el radio iónico efectivo que se toma como parámetro de comparación de la posición A a la posición B, son equivalentes las tendencias inversas en el comportamiento de la estructura. Por lo anterior, desde el punto de vista estructural, se confirma una equivalencia entre la disminución de A y el aumento de B y viceversa, al menos desde el punto de vista numérico cuando se calcula el factor de estructura. Por esta razón, en este análisis una tendencia creciente respecto al radio iónico de B (Mn/Co) será equivalente a una tendencia decreciente observada cuando el parámetro es el radio iónico de A (Tierra rara / Alcalinotérreo).

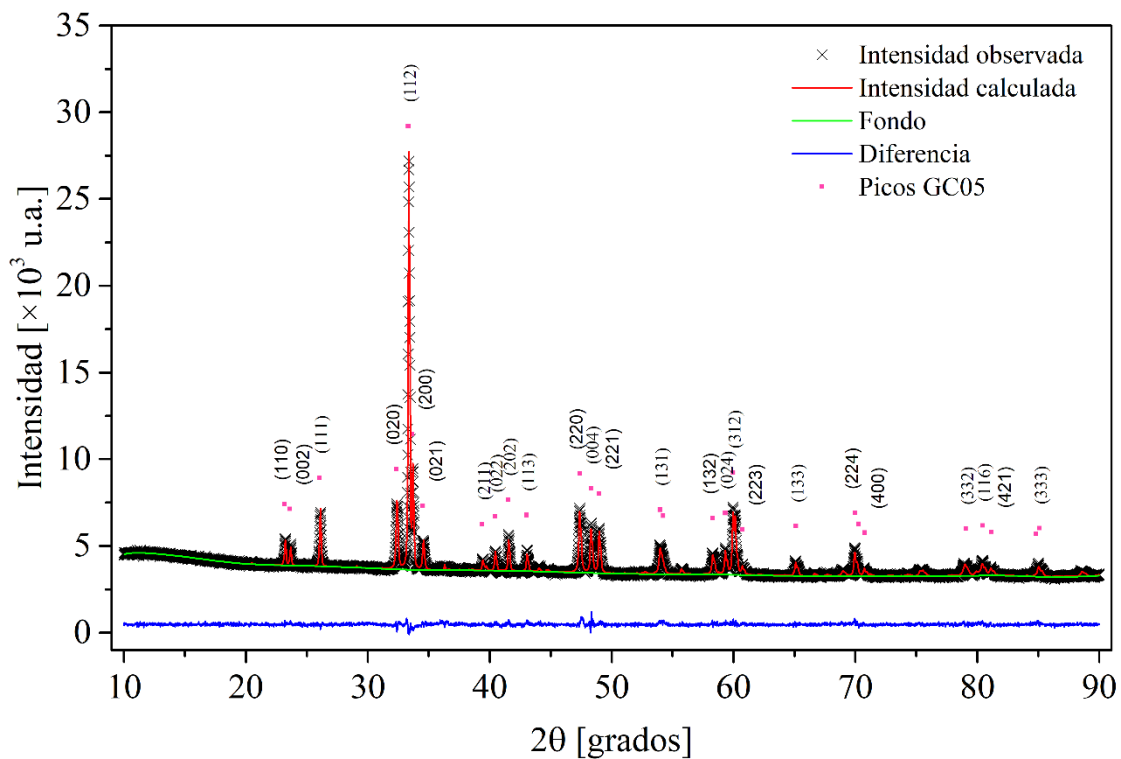


Figura 3-9: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.

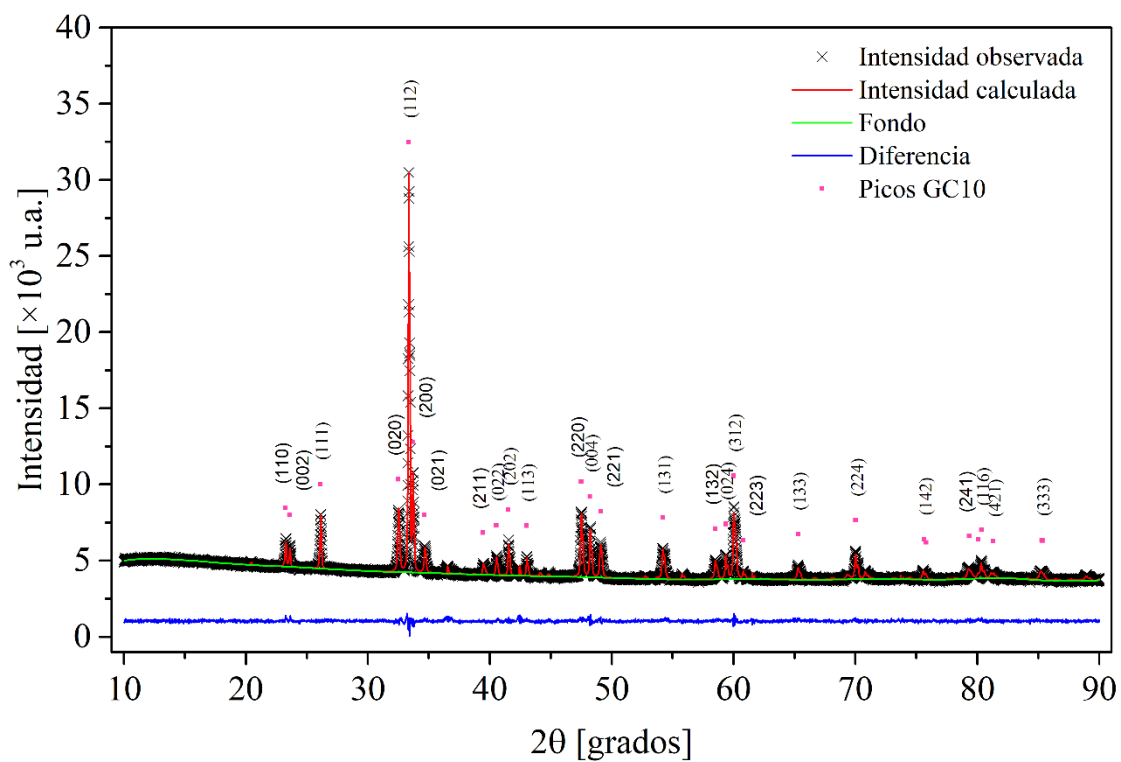


Figura 3-10: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_2CoO_9$.

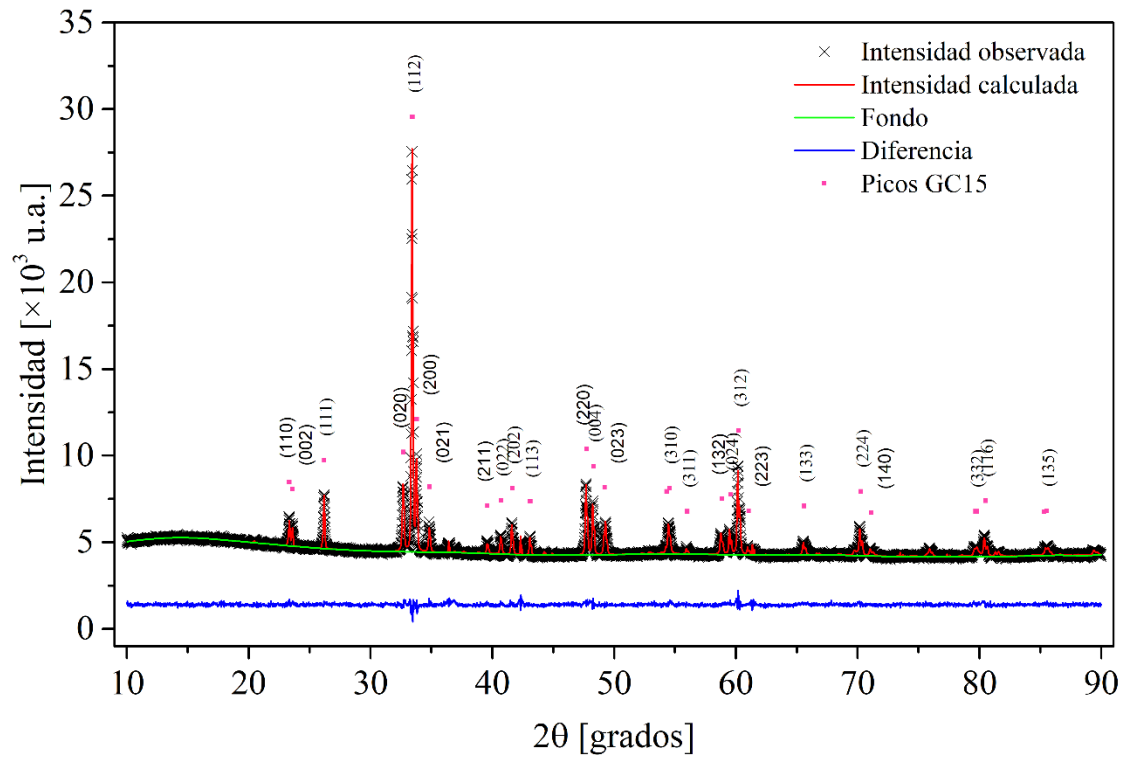


Figura 3-11: Refinamiento Rietveld $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$.

Tabla 3-4: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$.

MATERIAL	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	$x = 1.5$
χ^2	1.16	1.206	1.146	1.259
Rp	1.9%	1.8%	1.6%	1.6%
Rwp	1.5%	1.4%	1.2%	1.2%
a (Å \pm 0.0001)	5.3405	5.3285	5.3251	5.3054
b (Å \pm 0.0001)	5.5892	5.5383	5.5132	5.4782
c (Å \pm 0.0002)	7.5228	7.5395	7.5521	7.5405
Volumen (Å ³ \pm 0.01)	224.55	222.50	221.72	219.16
Masa celda unitaria (g)	884.5	887.2	889.9	892.5
Densidad (g/Å ³)	6.54	6.62	6.66	6.76
Gd/Ca x	0.512	0.511	0.512	0.510
Wyckoff 4c y	0.561	0.558	0.557	0.556
z=0.25 Uiso	0.0036	0.0036	0.0028	0.0036
O1 x	0.098	0.095	0.089	0.084
Wyckoff 4c y	0.476	0.482	0.479	0.477
z=0.25 Uiso	0.0012	0.0009	0.0034	0.0112

	x	0.208	0.208	0.205	0.203
O2	y	0.196	0.200	0.200	0.200
Wyckoff 8c	z	0.546	0.545	0.545	0.546
	Uiso	0.001	0.001	0.003	0.003
Ángulos (grados ± 0.1)	Mn-O1-Mn	147.8	149.5	151	152.4
	Mn-O2-Mn	150.7	151.5	150.7	150.4
	Mn-O2*-Mn	150.7	151.5	150.7	150.4
Distancia ($\text{Å} \pm 0.02$)	Mn-O1	1.96	1.95	1.95	1.94
	Mn-O2	2.06	2.03	2.01	1.99
	Mn-O2*	1.94	1.94	1.95	1.95

En la tabla 3-4 se ha repetido la información del material $Gd_2CaMn_3O_9$ con la intención de comparar sus resultados, con aquellos correspondientes a los materiales con sustituciones de Co en las posiciones de Mn. La figura 3-12 muestra el comportamiento de los parámetros de red para la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, donde la principal diferencia respecto al comportamiento observado en los materiales sin sustitución es que los parámetros b y c invierten sus comportamientos, esto es, el parámetro b que antes era decreciente, ahora es creciente y el parámetro c es el que se muestra decreciente en este caso, mientras que el parámetro a presenta la misma tendencia en los dos sistemas. Este comportamiento creciente y simultáneo de los parámetros a y b respecto al radio iónico efectivo de la posición B puede interpretarse nuevamente como una tendencia del sistema a la simetría tetragonal.

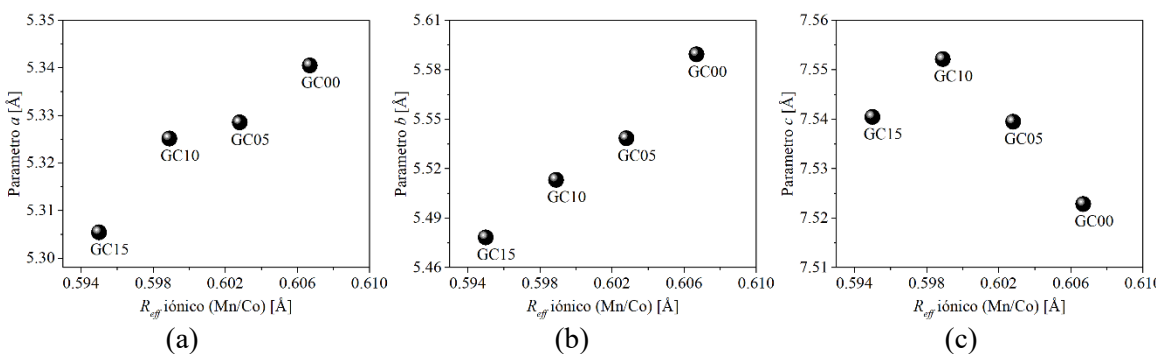


Figura 3-12: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$. (a) Parámetro de red a . (b) Parámetro de red b . (c) Parámetro de red c .

Al observar las gráficas de los parámetros de red de la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, es posible notar que en el material sin sustitución b es mayor que a , dando lugar a la simetría ortorrómbica característica del sistema. Al introducir las sustituciones de Co en las posiciones de Mn, el radio iónico efectivo de la posición disminuye gradualmente, por lo cual, como se mencionó anteriormente, desde el punto de vista estructural, se presenta un efecto equivalente al aumento de del radio iónico en la posición A, es decir, el sistema tiende a estabilizarse dirigiéndose a una estructura de mayor simetría, en este caso la simetría tetragonal. Una forma sencilla de observar este comportamiento es leyendo las gráficas de derecha a izquierda (dirección en la que aumenta la sustitución), de esta manera podemos observar que, aunque ambos parámetros disminuyen con el aumento de Co en la estructura, b lo hace a una tasa más rápida, de manera que la razón b/a tiende a acercarse a uno.

Por otro lado, el parámetro c muestra una tendencia creciente (respecto a la sustitución) hasta $x = 1$, en un comportamiento que refuerza la idea de una estabilización en la estructura, tendiendo, en este caso, a la simetría cúbica, ya que permite a los octaedros MnO_6 alinearse sobre este eje, mientras el eje c_c de estructura la pseudocúbica se alarga, acercándose a la longitud de los parámetros a_c y b_c que simultáneamente están disminuyendo, pero se acercan entre sí. Esta tendencia se rompe cuando el grado de sustitución alcanza el valor $x = 1.5$, situación que fue persistente durante la etapa de refinamiento, a pesar de seguir diferentes estrategias y rutinas. Esto sugiere que existe un punto crítico de sustitución que rompe la estabilidad, llevando nuevamente al sistema a una estructura de menor simetría.

Finalmente, se observa que la inclusión de cobalto en la estructura, reduce las distorsiones octaédricas asociadas al efecto Jahn Teller en el sistema, lo que se puede interpretar como una reducción en la longitud promedio de los octaedros en la dirección de la deformación. Como ahora todos los octaedros no contienen iones manganeso en sus centros, aquellos que han sido sustituidos por cobalto no presentan deformación Jahn Teller y, por lo tanto, debido a que la difracción de rayos X en materiales policristalinos de cierta forma promedia los efectos a esta escala, en el refinamiento se obtiene un resultado asociado a dicho promedio.

3.1.3 Refinamiento Rietveld y análisis estructural de la Familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ ($x = 0.0; 0.5; 1.0$ y 1.5)

El refinamiento de la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ muestra gran similitud con los resultados obtenidos para la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$. Desde el punto de vista gráfico, puede notarse con facilidad que las estructuras cristalinas tienen un alto grado de coincidencia. Las figuras 3-1 a 3-15 muestran los resultados para el refinamiento Rietveld de este subgrupo de materiales. Nuevamente podemos notar un alto grado de cristalinidad en el patrón de difracción y confirmar la pureza de las fases obtenidas.

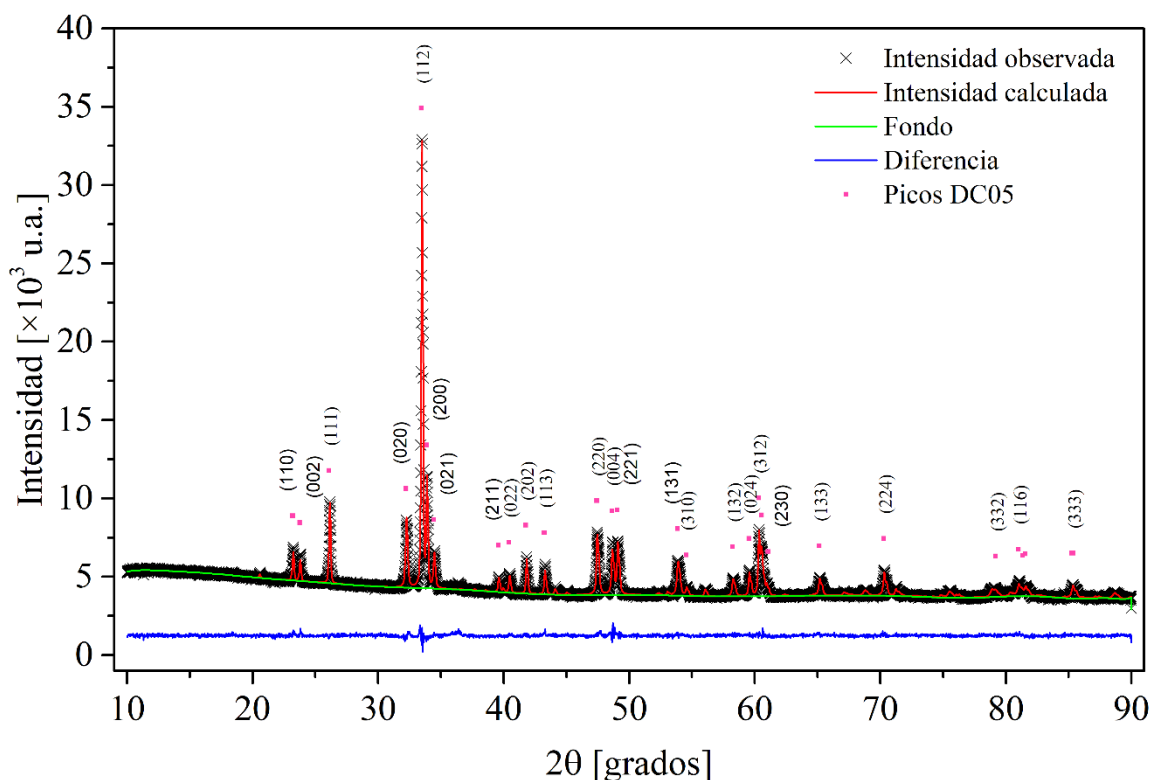


Figura 3-13: Refinamiento Rietveld $Dy_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.

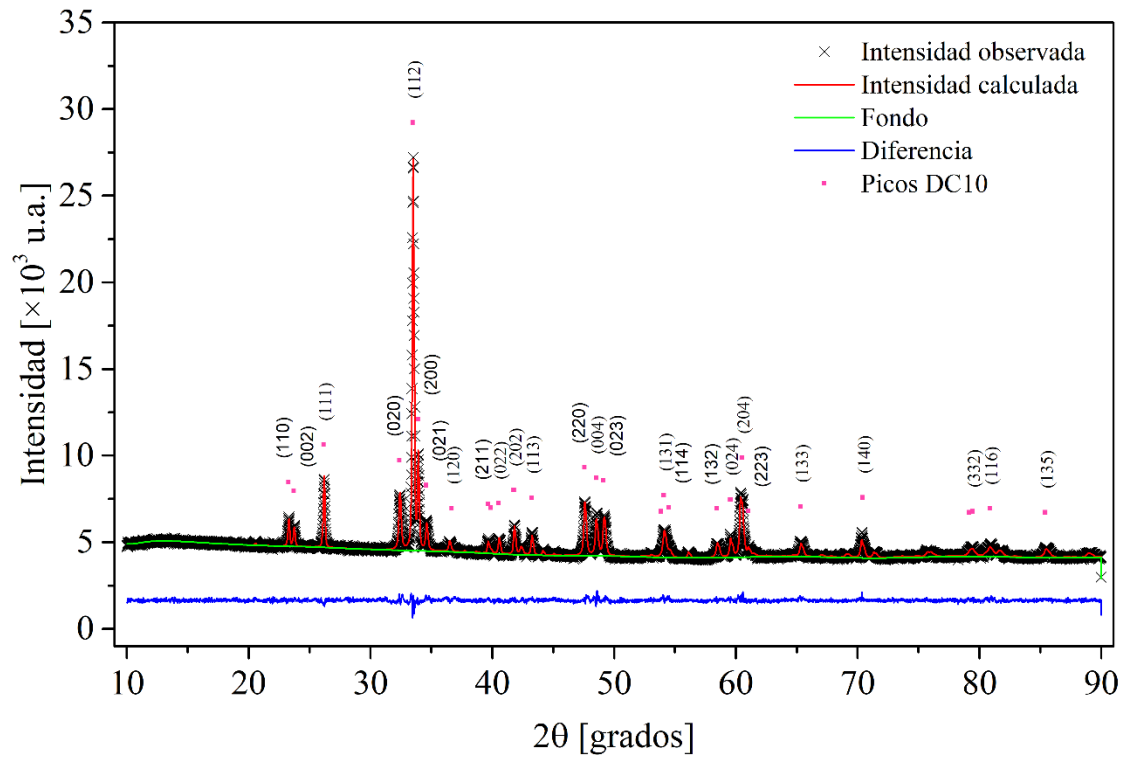


Figura 3-14: Refinamiento Rietveld $\text{Dy}_2\text{CaMn}_2\text{CoO}_9$.

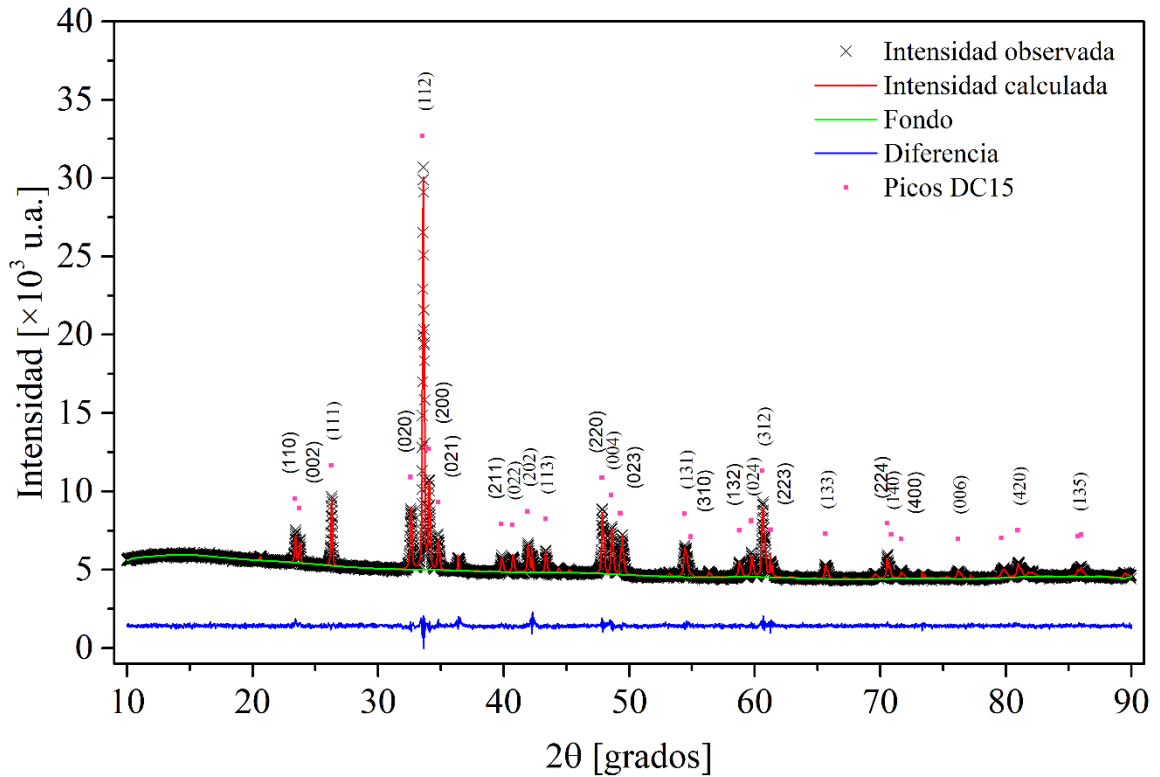


Figura 3-15: Refinamiento Rietveld $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$.

Tabla 3-5: Resultados del refinamiento Rietveld para la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$.

Material		$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	$x = 1.5$
χ^2		1.32	1.31	1.21	1.43
Rp		2.0%	1.7%	1.6%	1.7%
Rwp		1.5%	1.3%	1.3%	1.2%
a (Å \pm 0.0001)		5.3034	5.2991	5.2937	5.2702
b (Å \pm 0.0001)		5.5942	5.5582	5.5313	5.4978
c (Å \pm 0.0001)		7.4643	7.4938	7.5088	7.4995
Vol (Å ³ \pm 0.01)		221.45	220.72	219.863	217.296
Masa cel uni (g)		898.53	901.193	903.856	906.52
Densidad (g/Å ³)		6.74	6.78	6.83	6.93
R/A	x	0.5147	0.5139	0.5133	0.5139
Wyckoff 4c	y	0.5660	0.5636	0.5625	0.5623
z=0.25	Uiso	0.00061	0.00050	0.00516	0.00247
O1	x	0.1014	0.0991	0.1006	0.0913
Wyckoff 4c	y	0.4754	0.4661	0.4725	0.4752
z=0.25	Uiso	0.00584	0.00253	0.00280	0.00498
	x	0.2031	0.2016	0.1970	0.1990
O2	y	0.1901	0.1920	0.1922	0.1986
Wyckoff 8c	z	0.5473	0.5465	0.5460	0.5470
	Uiso	0.01518	0.00978	0.00238	0.00698
Ángulos	Mn-O1-Mn	146.9	146.8	147.1	150.1
	Mn-O2-Mn	148.6	148.8	148.1	149.1
	Mn-O2*-Mn	148.6	148.8	148.1	149.1
Distancia (Å)	Mn-O1	1.95	1.95	1.96	1.94
	Mn-O2	2.07	2.05	2.03	1.99
	Mn-O2*	1.93	1.94	1.96	1.96

En general, el refinamiento de la familia $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ tiene un comportamiento que puede interpretarse a partir de los resultados discutidos en las secciones anteriores. Los parámetros de red muestran tendencias muy similares a las observadas en la familia $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, con ligeras variaciones en los valores, atribuidas al cambio del ion de tierras raras en la estructura. En general, el comportamiento de los parámetros de red con respecto al radio iónico efectivo de la posición B o del grado de sustitución x , puede describirse de igual forma a las que se discutieron en la sección 3.1.2. Así mismo, se ve reflejado el efecto del cambio de radio iónico efectivo de la posición A, manteniendo una

disposición acorde a lo observado en la sección 3.1.1, es decir, se puede ver una reducción en los parámetros de red a y c de todos los materiales, equivalente a la diferencia entre los parámetros de los materiales sin sustitución $\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$ y $\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$. Algo equivalente ocurre con el parámetro b que, en lugar de disminuir, aumenta nuevamente en concordancia con lo observado en los materiales sin sustitución.

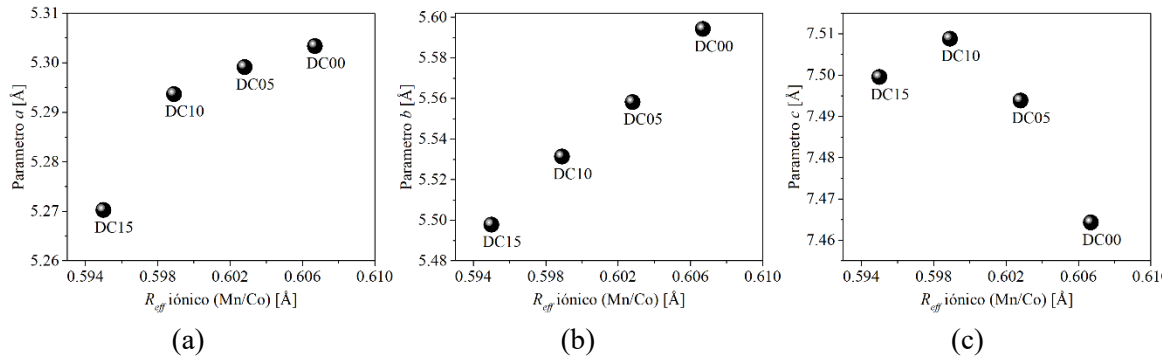


Figura 3-16: Tendencia de los parámetros de red en función del radio iónico efectivo de la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$. (a) Parámetro de red a . (b) Parámetro de red b . (c) Parámetro de red c .

Como se mencionó anteriormente, al comparar la figura 3-16 obtenida para la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$ con su equivalente (figura 3-12) para $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$, se evidencia un comportamiento muy similar entre los parámetros de red de cada sistema, siendo las escalas de cada gráfica la diferencia más marcada entre las dos configuraciones.

3.2 Caracterización magnética

Como se discutió en el capítulo 1, el comportamiento magnético de las manganitas de tierras raras estará determinada por el tipo de interacciones de intercambio que se presenten en el material. Es conocido que en aquellas manganitas con estructura perovskita en las que se combinan iones de manganeso con estados de valencia mixta Mn^{3+} y Mn^{4+} , la interacción de doble intercambio da lugar a un acoplamiento ferromagnético entre los iones. Por el contrario, las manganitas donde sólo está presente el ion Mn^{3+} , presentan un comportamiento antiferromagnético gobernado por el superintercambio [14].

Algunos de los materiales más conocidos y estudiados por sus propiedades y aplicaciones son el $(La,Ca)MnO_3$ y el $(La,Sr)MnO_3$. Los diagramas de fase de estos materiales muestran que para una relación 2 a 1 entre el lantano y los iones divalentes, se presenta el mayor acople ferromagnético entre los iones manganeso. Motivados por este hecho, se propuso estudiar el sistema $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ como candidato para presentar atractivas propiedades magnéticas, reemplazando el lantano por iones de tierra rara con mayor momento magnético efectivo, e incluyendo el cobalto ferromagnético en la estructura. En esta sección se discuten los resultados obtenidos para el estudio de las propiedades magnéticas de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ en función de la temperatura y del grado de sustitución de cobalto en los materiales. Inicialmente se calcularon los momentos magnéticos efectivos asociados a cada configuración de la familia de materiales estudiados. La tabla 3.6 muestra los momentos magnéticos efectivos calculados para los iones constituyentes.

Tabla 3-6: Momento magnético efectivo de iones magnéticos en el $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$ [18].

Ion	Conf Elect Ion	Notación	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>J</i>	<i>G</i>	M_{EFF} (J)	M_{EFF} (S)	M_{EFF}
Gd³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	⁸ S _{7/2}	0	3.5	3.5	2.00	7.94		7.94
Dy³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{15/2}	5	2.5	7.5	1.33	10.63		10.63
Mn³⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	2	2	0	0.00	0.00	4.90	4.9
Mn⁴⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	3	1.5	1.5	0.40	0.77	3.87	3.87
Co³⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	2	1	3	1.33	6.70	4.90	4.9
Co⁴⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	0	2.5	2.5	2.00	5.92	5.92	5.92

A partir de los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld, es posible proponer que la inclusión de cobalto en la estructura cristalina, se da de manera que éste se distribuye en proporciones equivalentes reemplazando iones de Mn con igual estado de valencia, es decir, la proporción dos a uno entre el Mn³⁺ y el Mn⁴⁺ se mantiene en la estructura a medida que aumenta el grado de sustitución *x* y esta misma proporción se da para los iones de Co que entran en la estructura reemplazando iones de Mn con igual estado de oxidación. Siguiendo este modelo se calculó el momento magnético efectivo de cada configuración de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$. La tabla 3.7 muestra las ocupaciones calculadas para cada ion que aporta al momento magnético efectivo de los materiales, siguiendo el modelo descrito

anteriormente, aquí vale la pena mencionar que este modelo garantiza el balance electrónico del sistema en cada una de sus configuraciones. A partir de las fracciones calculadas para cada ion y utilizando los momentos magnéticos efectivos mostrados en la tabla 3.6 se calculó el momento magnético efectivo esperado para cada configuración.

Tabla 3-7: Momento magnético efectivo esperado para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{CO}_x\text{O}_9$

Formula	Re^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Co^{3+}	Co^{4+}	M_{eff}
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	2	2	1	0	0	13.75
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_9$	2	1.667	0.833	0.333	0.167	13.87
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.0}\text{Co}_{1.0}\text{O}_9$	2	1.333	0.667	0.667	0.333	13.99
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$	2	1	0.5	1	0.5	14.11
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	2	2	1	0	0	17.00
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_9$	2	1.667	0.833	0.333	0.167	17.10
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{2.0}\text{Co}_{1.0}\text{O}_9$	2	1.333	0.667	0.667	0.333	17.20
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$	2	1	0.5	1	0.5	17.29
$\text{Gd}_2\text{SrMn}_3\text{O}_9$	2	2	1	0	0	13.75
$\text{Dy}_2\text{SrMn}_3\text{O}_9$	2	2	1	0	0	17.00

Para el cálculo del momento magnético efectivo de los materiales, no se han tenido en cuenta los iones Ca^{2+} , Sr^{2+} y O^{2-} , ya que éstos, son iones no magnéticos y su contribución al momento magnético efectivo del sistema es nula. Por lo anterior, podemos ver que, para los materiales sin sustitución con la misma tierra rara, los resultados obtenidos son iguales, de igual manera, se puede ver que el efecto del cobalto en la estructura genera un incremento en el momento magnético efectivo para cada configuración.

3.2.1 Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $\text{R}_2\text{AMn}_3\text{O}_9$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Las figuras 3-17 a 3-20 muestran los resultados obtenidos en medidas de magnetización en función de la temperatura, realizadas sobre los materiales de la familia $\text{R}_2\text{AMn}_3\text{O}_9$. Las curvas corresponden a ciclos de magnetización ZFC (enfriamiento a campo cero) y FC (enfriamiento con campo aplicado) con un campo aplicado de 200 Oe, en un rango de temperatura entre 10 K y 300 K. En todos los casos se siguió un esquema de medida en el

que inicialmente se colocaron los materiales en forma de polvo en el interior de un portamuestras no magnético que mantiene el polvo compacto en su interior. El portamuestras se ubicó en el interior del VSM y se procedió a bajar la temperatura hasta 10 K sin campo aplicado. Tras alcanzar esta temperatura fue fijado el valor del campo que se mantuvo constante durante toda la medida. De esta forma se procedió a medir el momento magnético de la muestra durante la elevación de la temperatura hasta alcanzar los 300 K (Modo ZFC). Seguidamente, manteniendo el campo magnético constante se volvió a bajar la temperatura hasta 10 K, repitiendo la medida durante el calentamiento del sistema (modo FC). En las figuras 3-17 a 3-20, se grafican el modo ZFC en color negro, el modo FC en gris y el recuadro interior muestra la gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética (negro) y el ajuste de Curie-Weiss realizado (rojo).

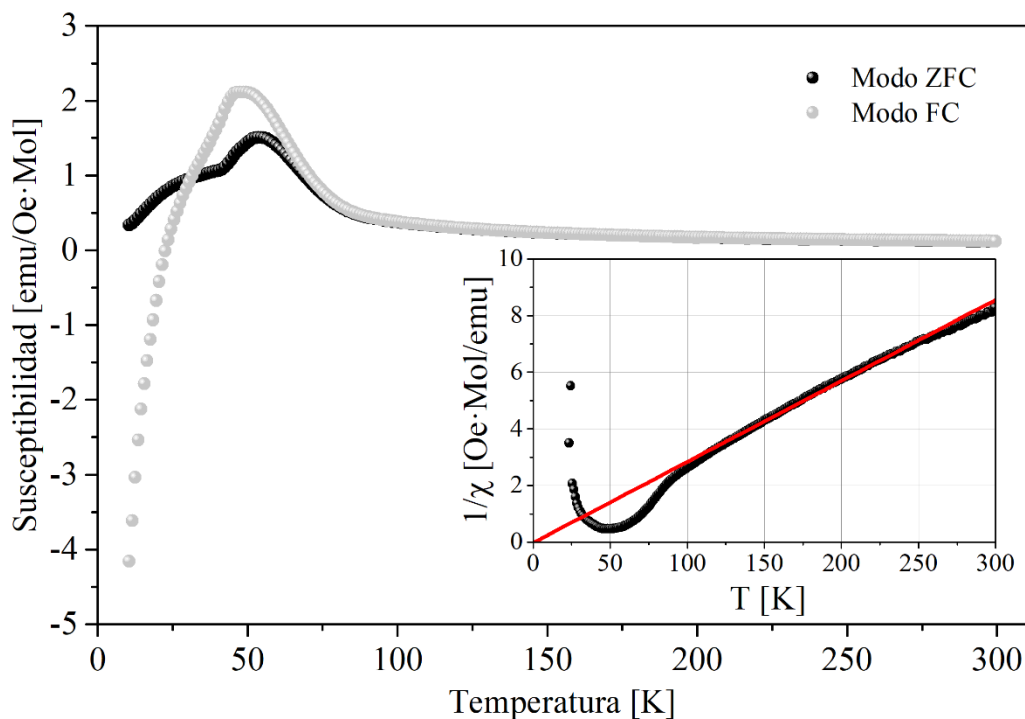


Figura 3-17: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC00.

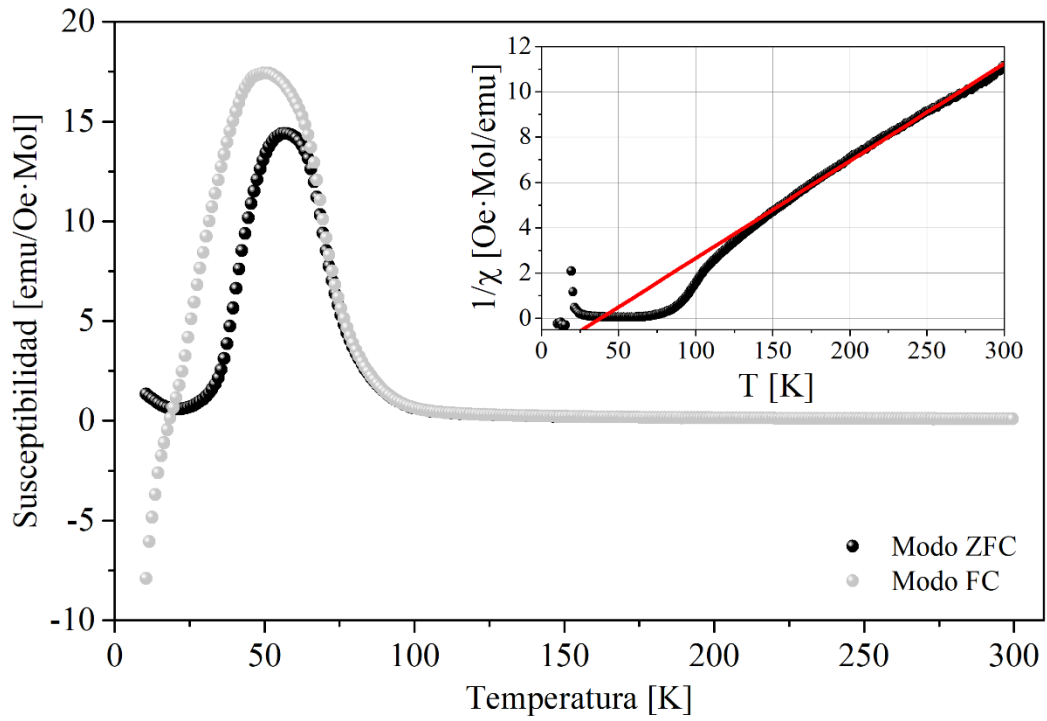


Figura 3-18: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC00.

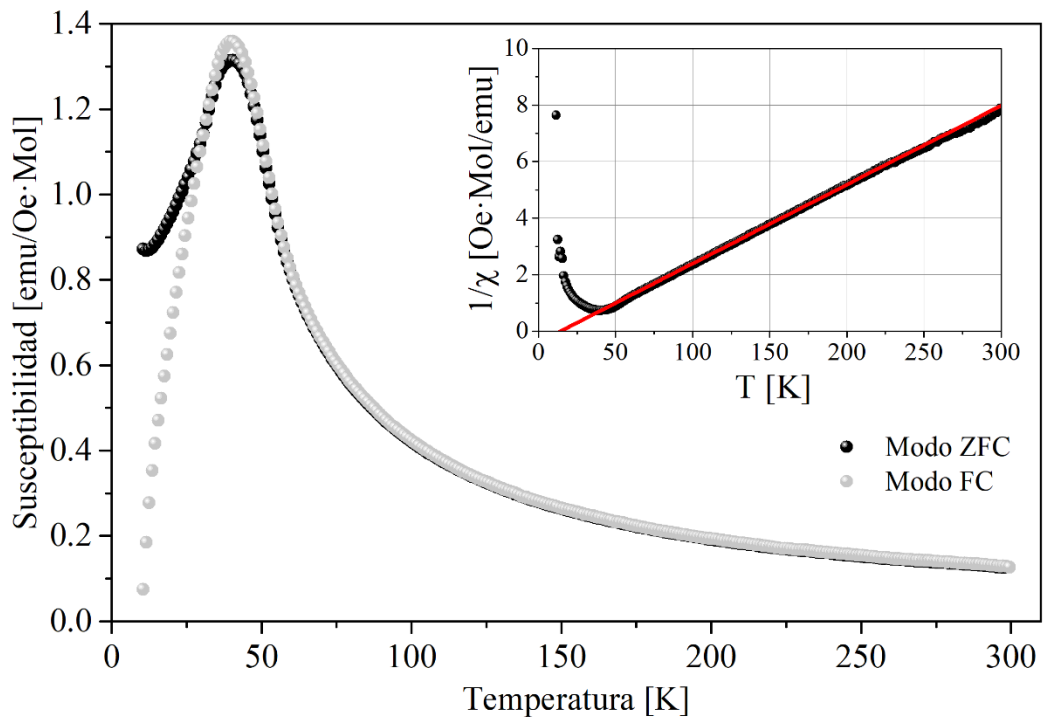


Figura 3-19: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DS00.

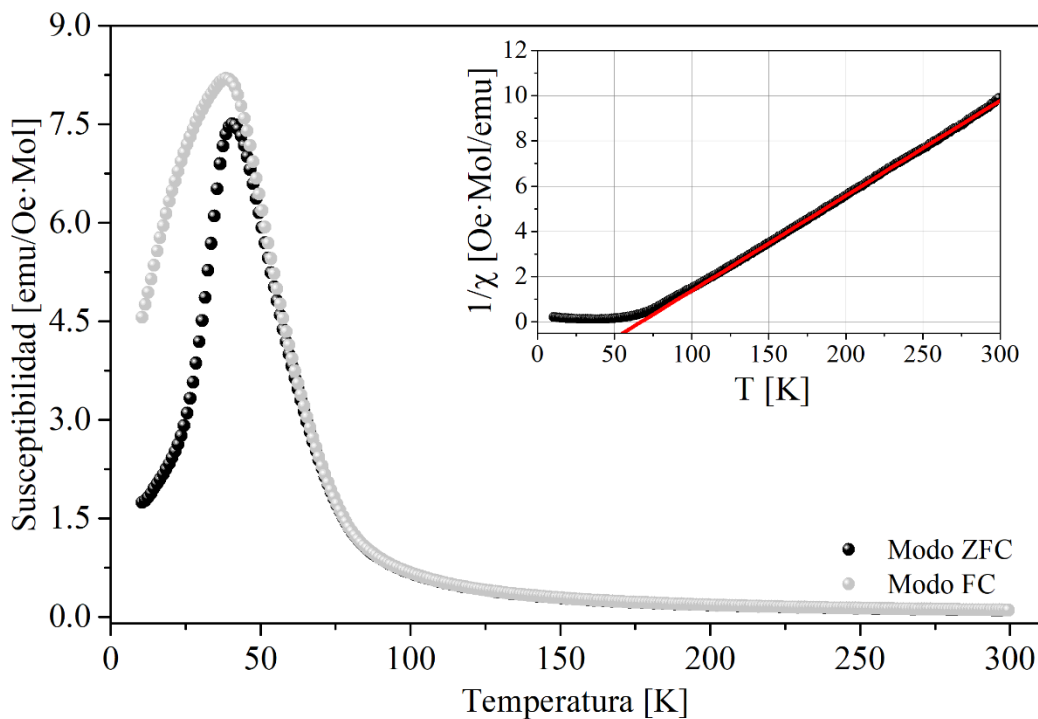


Figura 3-20: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el GS00.

Las gráficas obtenidas muestran un comportamiento similar para la susceptibilidad en función de la temperatura de los cuatro materiales. Inicialmente podemos notar que para temperaturas por encima de 100 K los cuatro materiales se comportan de forma paramagnética. En esta región se aplicó un ajuste de Curie-Weiss para determinar el momento magnético efectivo de cada material. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 3-8.

Tabla 3-8: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $Re_2AMn_3O_9$

MATERIAL	C	θ_p	$\mu_{eff} [\mu_B]$		Error relativo
			medido	esperado	
Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	34.1	-1.3	16.52	17.00	2.8%
Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	22.5	41.4	13.42	13.75	2.5%
Dy ₂ SrMn ₃ O ₉	33.2	12.8	16.30	17.00	4.1%
Gd ₂ SrMn ₃ O ₉	22.4	66.6	13.39	13.75	2.6%

Los resultados del ajuste muestran que el modelo utilizado para el cálculo del momento magnético efectivo es adecuado y confirman la obtención de fases cristalinas puras, dado

que, al haber iones fuertemente magnéticos en la estructura, cualquier impureza o traza de éstos en los materiales finales, debería observarse como fluctuaciones o saltos en las medidas de magnetización. Otro resultado importante que puede verse en la tabla en que para el $\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$ se obtiene un valor negativo para el parámetro θ_p , lo que sugiere un comportamiento antiferromagnético o ferrimagnético para este material, mientras en todas las demás configuraciones, se obtienen valores positivos para este parámetro lo que permite ver el carácter ferromagnético que se esperaba ver en los materiales.

El comportamiento de las gráficas a bajas temperaturas muestra valores negativos de susceptibilidad para el $\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$ y el $\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$, de igual manera las curvas de los materiales con Sr en lugar de Ca permiten ver la misma tendencia, por lo que se podría esperar que también lleguen a valores negativos para temperaturas por debajo del rango de medida. Este comportamiento puede asociarse con la existencia de dos redes magnéticas en la estructura del material, por un lado, la red de los manganesos donde domina el mecanismo de doble intercambio asociado a la valencia mixta de este ion y, por lo tanto, tiende a ser ferromagnética, la otra red es la de los iones de tierras raras caracterizada por su acople antiferromagnético. Estos mecanismos se activan durante el descenso de la temperatura en el ciclo ZFC, pero al no haber un campo externo que oriente estas redes, no tienen una predisposición cuando se activa el campo, por el contrario, los espines de cada red están congelados por los efectos térmicos. En el momento que se aplica el campo, la red ferromagnética del manganeso tiende a orientarse en la dirección del campo externo, y la red de los iones de tierras raras se orientan antiferromagnéticamente bajo la presencia del campo externo que es reforzado por el campo local generado por la red de manganesos. A bajas temperaturas el ordenamiento magnético de las tierras raras es fuerte y compite contra el efecto de la red de manganeso y el campo externo, pero también es más susceptible al efecto de la agitación térmica que rompe rápidamente este ordenamiento. Permitiendo que sea el comportamiento del manganeso el que domine al subir la temperatura, hasta alcanzar un valor máximo en la curva ZFC. A partir de este máximo la agitación térmica compite con el ordenamiento ferromagnético de los iones manganeso hasta pasar al estado paramagnético.

En la curva de magnetización FC, la bajar la temperatura en presencia de campo externo, las redes ferromagnética y antiferromagnética tienen la posibilidad de orientarse debido a este campo, de manera que a bajas temperaturas el fuerte acoplamiento de los iones de tierras raras, sumado a sus elevados valores de momento magnético efectivo, causan la inversión de la magnetización en el material. A 10 K cuando inicia la medida todos los iones de tierra rara ya se han orientado antiferromagnéticamente compensando el efecto del campo externo, pero además el efecto del campo local causado por la red de manganeso, de manera que la magnetización neta de los materiales con Ca en la posición A es negativa, y la magnetización de los materiales con Sr en esta posición, no muestran magnetizaciones negativas, pero si la tendencia hacia estos valores. Nuevamente, el efecto de la agitación térmica rompe el acoplamiento antiferromagnético de las tierras raras y domina el acople ferromagnético del manganeso. El máximo de magnetización en la curva FC es mayor que el máximo de la curva ZFC, ya que el descenso en presencia de campo permite la orientación de todos los espines de manganeso en la dirección del campo antes de que la red antiferromagnética sea activada, mientras que, al no estar orientados todos los espines, es posible que localmente algunos espines de manganeso sean orientados por efecto de la red de las tierras raras.

La discusión anterior permite describir la familia de materiales $R_2CaMn_3O_9$ como un sistema ferrimagnético por debajo del máximo de magnetización y como un sistema ferromagnético entre la temperatura de ocurrencia del máximo y la transición al estado paramagnético. La tabla 3-9 muestra las temperaturas asociadas con los máximos de las curvas FC (T_{FC}) y ZFC (T_{ZFC}) y la temperatura de la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético en los materiales (T_C). Las temperaturas fueron determinadas por medio de las derivadas con respecto a la temperatura de las gráficas de susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad.

Tabla 3-9: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $Re_2AMn_3O_9$

Material	T_{FC} [K \pm 1]	T_{ZFC} [K \pm 1]	T_C [K \pm 1]
Dy ₂ CaMn ₃ O ₉	48	54	81
Gd ₂ CaMn ₃ O ₉	51	57	98
Dy ₂ SrMn ₃ O ₉	40	40	53
Gd ₂ SrMn ₃ O ₉	39	41	78

3.2.2 Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0.5; 1$ y 1.5)

Las figuras 3-21 a 3-23 muestran los resultados para la familia $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$ en estos materiales puede observarse que persiste el comportamiento discutido para los materiales sin dopaje. También puede apreciarse que la inclusión del cobalto favorece el comportamiento de la red ferromagnética de los materiales, ya que mejora la respuesta del material a bajas temperaturas y también aumenta la temperatura de transición del estado ferrimagnético al paramagnético. En las figuras 3-21 a 3-23, se grafican el modo ZFC en color negro, el modo FC en gris y el recuadro interior muestra la gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética (negro) y el ajuste de Curie-Weiss realizado (rojo).

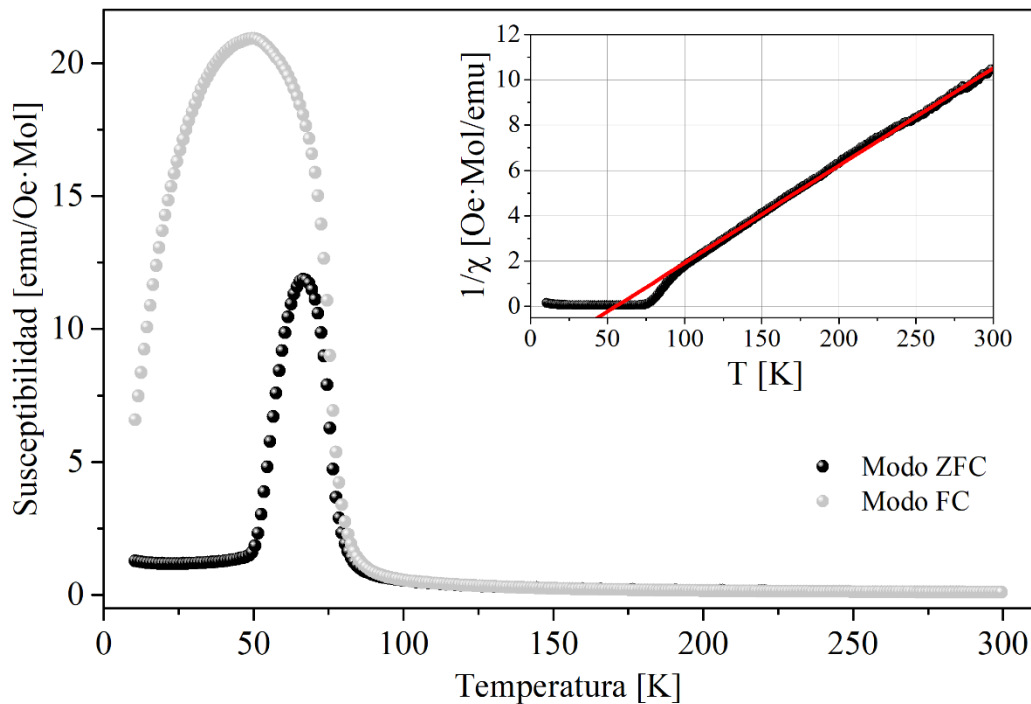


Figura 3-21: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC05

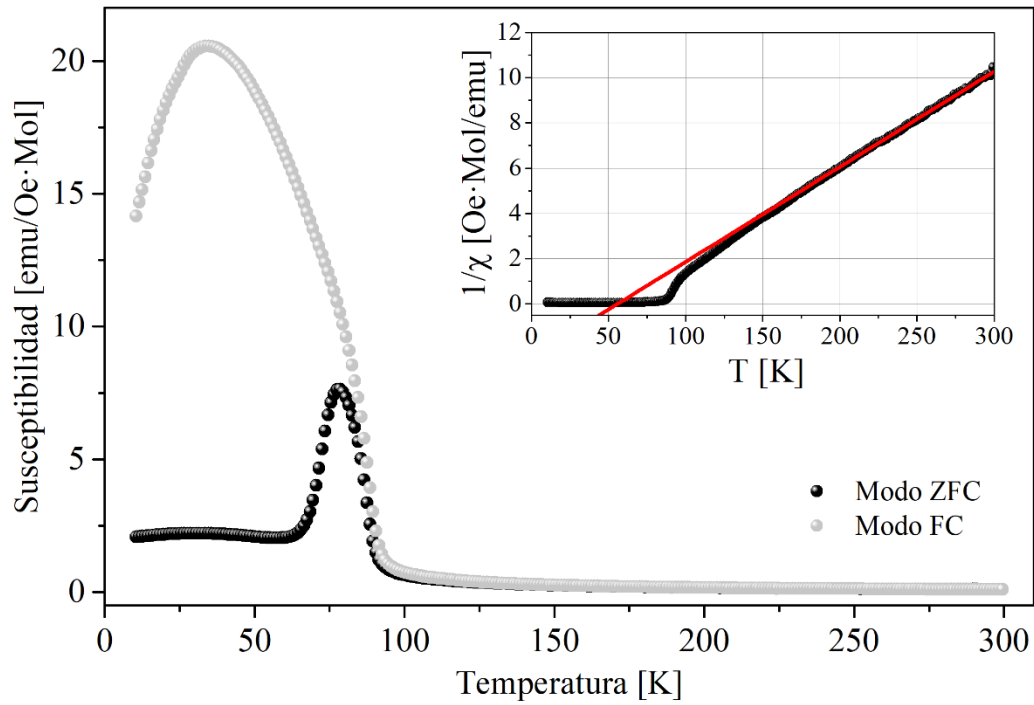


Figura 3-22: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC10

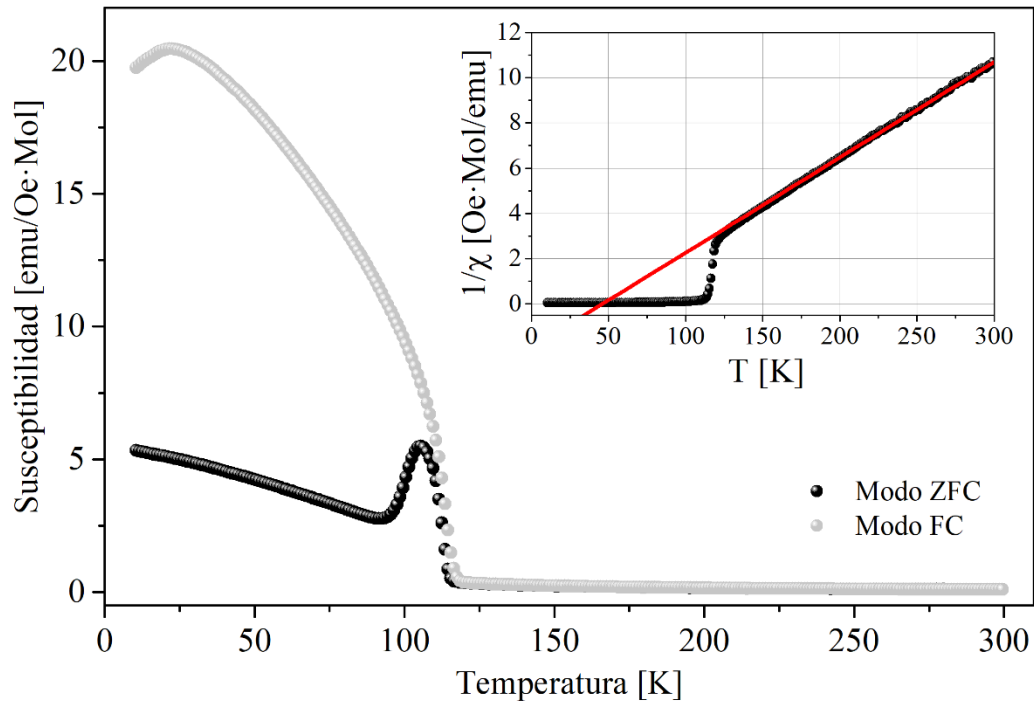


Figura 3-23: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura GC15

La tabla 3-10 muestra los resultados del ajuste de Curie-Weiss a las curvas de inverso de susceptibilidad en función de la temperatura para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$, Estos resultados muestran una tendencia creciente con respecto al grado de sustitución de cobalto, para el momento magnético efectivo medido en los materiales. Aunque los valores calculados también se comportan de forma creciente, la tasa de aumento de los valores medidos es menor a la esperada.

Tabla 3-10: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$.

MATERIAL	C	θ_p	$\mu_{eff} [\mu_B]$		Error relativo
			medido	esperado	
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	22.5	41.4	13.42	13.75	2.5%
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_9$	22.9	54.4	13.53	13.87	2.5%
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_2\text{CoO}_9$	23.0	62.6	13.55	13.99	3.1%
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$	23.3	50.3	13.64	14.11	3.4%

Tabla 3-11: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $\text{Re}_2\text{AMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$.

MATERIAL	$T_{FC} [\text{K} \pm 1]$	$T_{ZFC} [\text{K} \pm 1]$	$T_C [\text{K} \pm 1]$
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	51	57	98
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_9$	50	67	83
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_2\text{CoO}_9$	35	79	91
$\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$	22	106	117

3.2.3 Respuesta magnética en función de la temperatura para la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0.5; 1$ y 1.5)

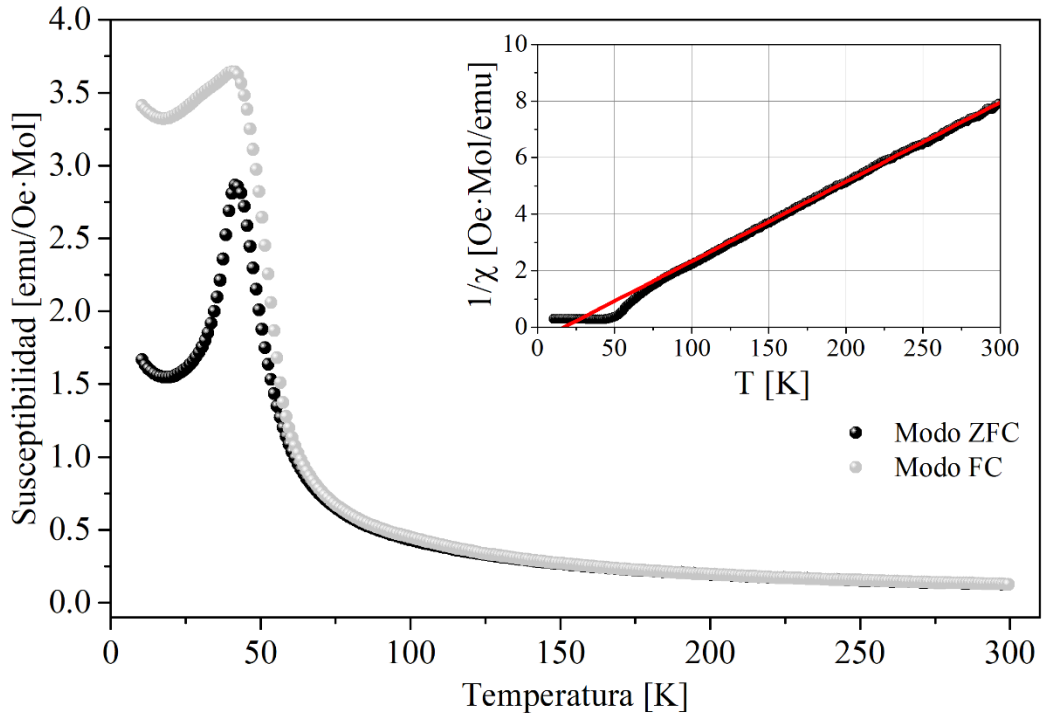


Figura 3-24: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC05

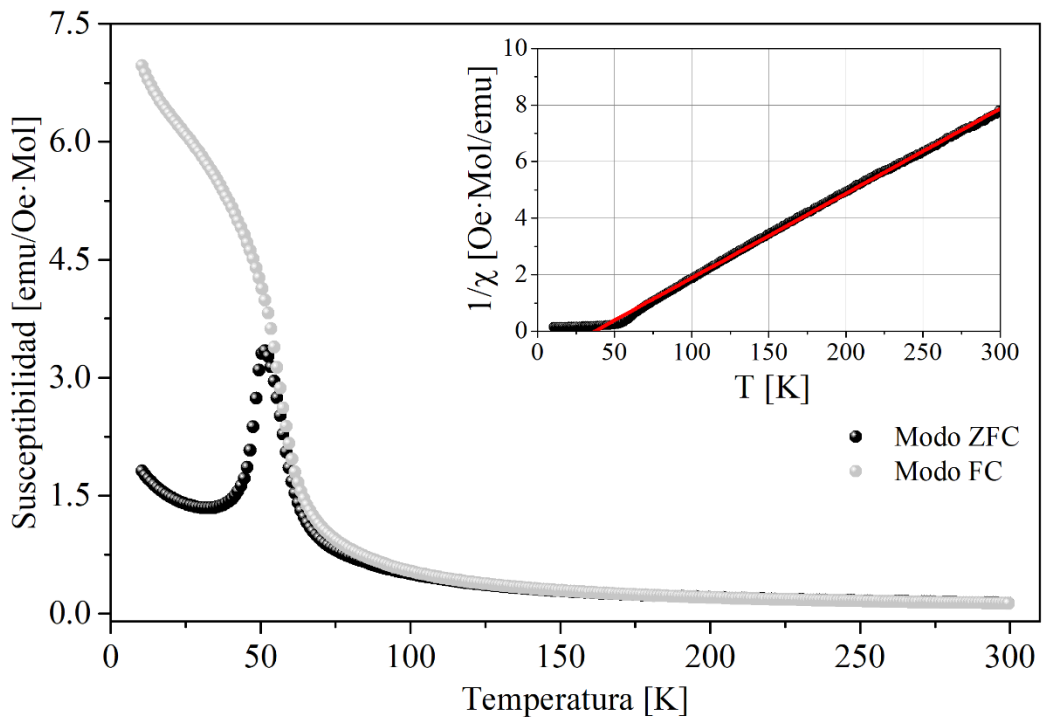


Figura 3-25: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC10

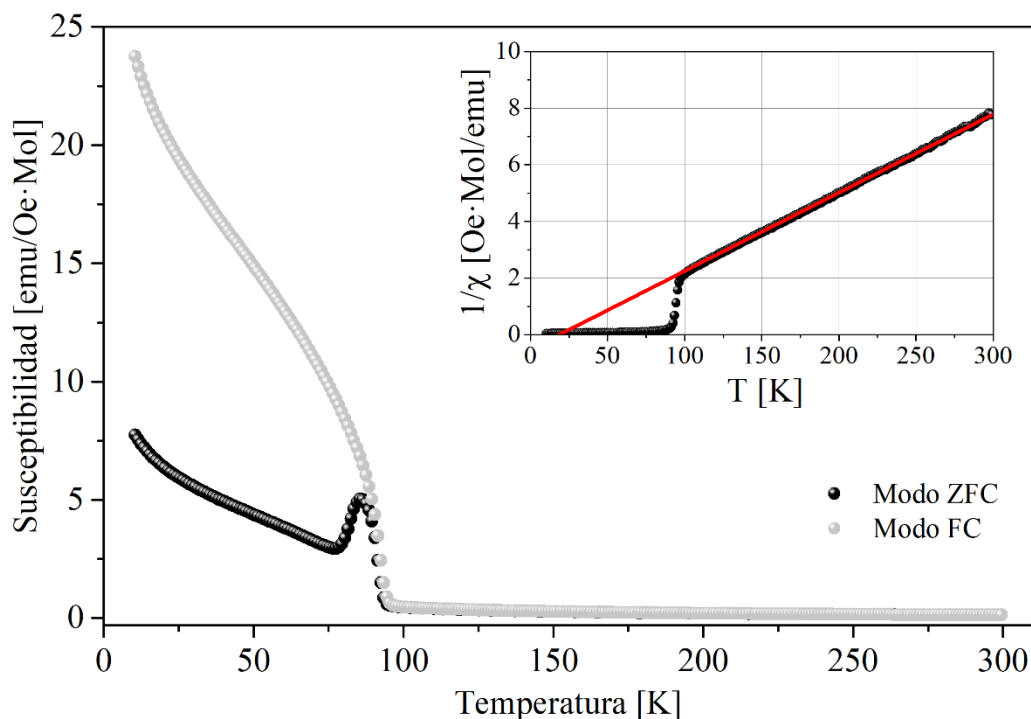


Figura 3-26: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura DC15

Tabla 3-12: Resultados del ajuste de Curie-Weiss para la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$.

MATERIAL	C	θ_p	$\mu_{eff} [\mu_B]$		Error relativo
			medido	esperado	
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	34.1	-1.3	16.53	17.00	2.8%
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{CO}_{0.5}\text{O}_9$	35.3	20.0	16.80	17.10	1.8%
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_2\text{COO}_9$	34.2	33.1	16.53	17.20	3.9%
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{CO}_{1.5}\text{O}_9$	35.7	21.5	16.90	17.29	2.3%

Tabla 3-13: Temperaturas de ordenamiento magnético en la familia $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$.

MATERIAL	$T_{FC} [\text{K} \pm 1]$	$T_{ZFC} [\text{K} \pm 1]$	$T_C [\text{K} \pm 1]$
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$	48	54	81
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{2.5}\text{CO}_{0.5}\text{O}_9$	42	42	57
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_2\text{COO}_9$	-	52	62
$\text{Dy}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{CO}_{1.5}\text{O}_9$	-	87	94

3.3 Caracterización eléctrica

Debido al carácter esencialmente cerámico de los materiales de tipo perovskita, sus propiedades físicas son fuertemente dependientes de los defectos microestructurales, tales como cristalinidad, porosidad y granularidad, entre otras. Particularmente, la respuesta macroscópica relativa a las propiedades de transporte es susceptible de modificaciones en los mecanismos de transporte de portadores de carga como consecuencia de la naturaleza policristalina y granular de esta familia de materiales. Las coordinaciones octaédricas y las distorsiones estructurales característicos de las perovskitas, también pueden influenciar sustancialmente la respuesta de transporte eléctrico. Debido a lo anterior, los tipos de respuesta clásicos en manganitas de tierra rara pueden ir desde procesos de conducción electrónica por mecanismos de salto (hopping) de pequeños polarones (SPH) y hopping de rango variable (VRH), hasta otros procesos debidos a la activación térmica y de relajación dieléctrica [48], [49], así como a mecanismos de interrelación y correlación entre el espín, la carga y el ordenamiento de cargas y orbitales electrónicos asociados con procesos de tipo intercambio doble Zener (ZDE), correlacionados con distorsiones de tipo Jahn-Teller y campo cristalino que son típicos de los materiales de valencia mixta, afectando no sólo las propiedades de transporte eléctrico sino también la respuesta magnética de los materiales [50].

Debido a esta circunstancia, estos materiales pueden exhibir diversas respuestas eléctricas, como aislantes, conductores y semiconductores de tipos termistor y varistor, entre otros [51]. A causa del carácter óxido de las perovskitas, la concentración de oxígeno en el material juega un papel destacado en las propiedades eléctricas, de manera que no es raro encontrar materiales que evidencien transporte de portadores de carga iónicos en lugar de los esperados portadores electrónicos [52]. La composición del material modifica las propiedades físicas resultantes. Dependiendo de las características del elemento químico sustituyente en los sitios cristalográficos del Mn, se pueden obtener cambios significativos en la respuesta magnética del material, conforme fue presentado en la sección 3.2. La respuesta eléctrica no permanece inane ante estas modificaciones estequiométricas, pudiendo ser sintonizada a partir de sustituciones composicionales de Co en los sitios del Mn. Conforme se vio anteriormente, se producen cambios estructurales y químicos, ya que los enlaces dependen de los estados de oxidación tanto del Mn como del Co y de las

configuraciones electrónicas respectivas de estos cationes, con lo cual, también se producen cambios estructurales, dado que las diferencias de radios iónicos modifican el tamaño de los octaedros y las interacciones entre capas electrónicas vecinas dependen de las valencias, influenciando los enlaces químicos. En el caso del cambio total de Ca por Sr, es necesario recordar que la coordinación de este catión con los oxígenos no es octaédrica sino cuboctaédrica, permaneciendo como un factor de equilibrio estructural entre los octaedros de MnO_6 y CoO_6 . Sin embargo, se espera que la introducción de cationes con un radio iónico mayor, ejerzan presiones en la celda unitaria, forzándola a crecer ligeramente, lo cual se vea reflejado en la respuesta eléctrica del material. Para evaluar los efectos de estas sustituciones parciales sobre las propiedades de transporte eléctrico, mediciones de la impedancia real (Z') y compleja (Z'') fueron efectuadas sobre las muestras en estudio, siguiendo el procedimiento especificado en la sección 2.4).

3.3.1 Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0.5; 1$ y 1.5)

La ejemplifica el comportamiento de la impedancia eléctrica en sus componentes real (a) e imaginaria (b) en función de la temperatura, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz, para la manganita $\text{Gd}_2\text{CaMnO}_9$.

En la Figura 3-27(a) se observa una serie comportamientos complejos. Primero, es visible una marcada tendencia a presentar dos picos en las curvas de impedancia $Z'(T, f)$, lo cual es más evidente a para $f = 100$ kHz. Frecuencias menores se esperaría que el pico de menor temperatura tuviera lugar por debajo del rango de medición, es decir, en $T < 77$ K. Con el aumento de la frecuencia, estos dos picos evidencian un corrimiento hacia el régimen de mayor temperatura, con una fuerte disminución de la impedancia hasta cerca de 1.5 órdenes de magnitud y un ensanchamiento gradual de los picos debido a la prevalencia de efectos de activación térmica. De acuerdo con el “Jump Relaxation Model (JRM)” [53], las características de estos dos máximos en función de la frecuencia y de la temperatura están relacionadas con la ocurrencia de dos diferentes procesos de relajación, denominados anti-Debye y caracterizados por presencia de polarización eléctrica, probablemente relacionada

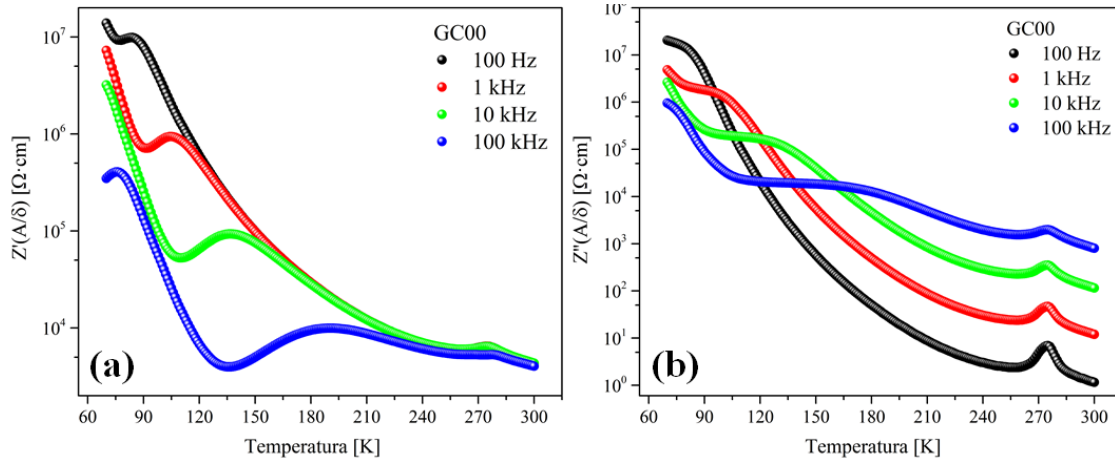


Figura 3-27: Partes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material Gd_2CaMnO_9 en el régimen de temperatura $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

con el carácter granular, donde tiene lugar una competición entre granos conductores, con portadores de carga que tienen libertad para moverse, y fronteras de grano resistivas. Con respecto al valor absoluto de la impedancia, con el aumento de la frecuencia mejora ostensiblemente la conductividad eléctrica, lo cual se manifiesta en una disminución de la impedancia desde órdenes de magnitud característicos de los materiales aislantes hasta órdenes típicos de los semiconductores ($10^3\text{ Ω}\cdot\text{cm}$). Otra característica observable en la Figura 3-27(a) es que las curvas de impedancia exhiben una tendencia a juntarse para valores de temperatura que dependen del valor de la frecuencia aplicada, de modo que, cuanto mayor la frecuencia, más alta la temperatura a la cual este efecto tiene lugar. Este fenómeno ocurre debido a la existencia de procesos de polarización de carga espacial que se produce porque hay portadores de carga que pueden migrar una distancia apreciable a través del material, pero han permanecido atrapados o no han podido descargarse en un electrodo o frontera de grano. Sin embargo, acaban liberando portadores de carga eléctrica al ser activados por la temperatura y la energía suministrada a través de la frecuencia [54]. A altas temperaturas se observa un pequeño pico en la curva de impedancia real $Z'(T, f)$. Este pico es más evidente en la Figura 3-27 (b) que corresponde a la parte imaginaria de la impedancia $Z''(T, f)$. Este máximo, que tiene lugar para el mismo valor $T_{MIT} = 275\text{ K}$, sin evidenciar dependencia con la frecuencia, está relacionado con la llamada Transición Metal-Aislante

(MIT por su sigla en inglés) que caracteriza a los materiales de tipo manganita y cuya temperatura depende de la composición [55]–[57]. Un detalle notable en las curvas $Z''(T, f)$ de la Figura 3-27(b) es que a bajas temperaturas la impedancia disminuye sustancialmente con el aumento en la frecuencia aplicada. Posteriormente, a una temperatura cada vez más alta a medida que se aumenta la frecuencia, se produce un entrelazamiento de manera que, a altas temperaturas, la impedancia crece con el aumento de la frecuencia. Estos dos comportamientos están relacionados con los dos diferentes procesos de relajación mencionados anteriormente en el modelo JRM. Primero, a bajas temperaturas, debería esperarse una energía de activación relativamente alta asociada a la proximidad del régimen antiferromagnético presentado en la sección 3.2, con baja movilidad y concentración de portadores, conforme se espera en el conocido mecanismo de transporte de rango variable (VRH) o de Mott. En segundo término, a altas temperaturas, para una menor energía de activación esperada, la movilidad de portadores es mayor debido a que los procesos son térmicamente activados dentro del modelo conocido como “hopping” de pequeños polarones (SPH) [58]. Los valores de las temperaturas características de las anomalías observada son sintetizados en la Tabla 3-14.

Tabla 3-14: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría Gd_2CaMnO_9 .

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	88	-	-	275
1.0	< 70	104	135	95	275
10	< 70	130	195	124	275
100	79	190	300	163	275

En la Figura 3-28 son presentadas las curvas de impedancia para la inclusión de una relación de 5:1 de Mn:Co en la fórmula estequiométrica $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.

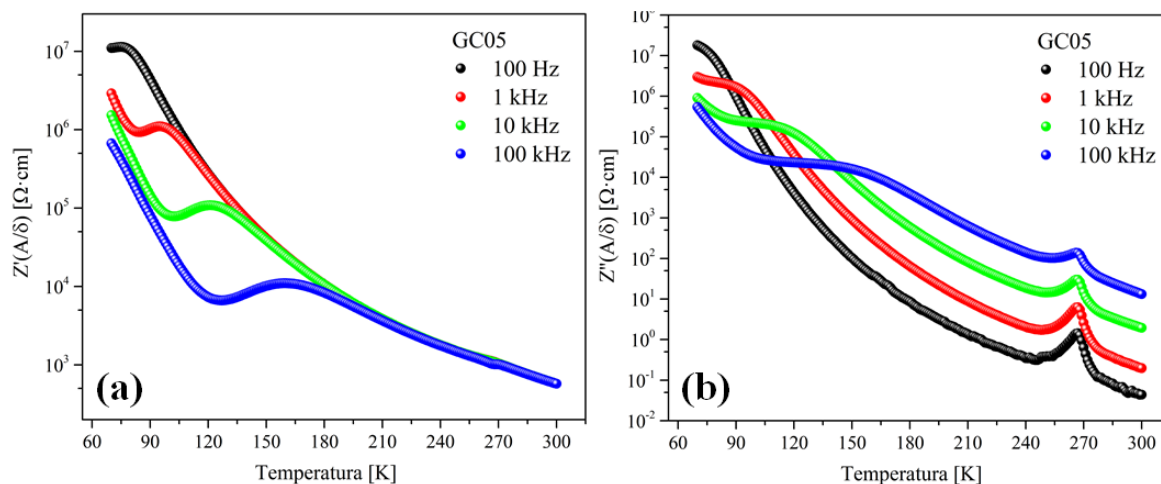


Figura 3-28: Curvas de impedancia (a) real y (b) imaginaria obtenidas para el material $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$ en el régimen de temperatura $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

En la Figura 3-28(a) es claro que la inclusión de Co en el sitio del Mn produce un corrimiento del pico de menor T en $Z'(T, f)$ hacia el régimen de menores temperaturas, impidiendo su observación. En la respuesta magnética (Figura 3-21), la presencia del Co en la estructura aumentó el valor de la temperatura de Curie debido a su esencia claramente ferromagnética. En el caso de la impedancia, los picos de menor temperatura, relacionados con una menor conductividad eléctrica, coinciden con el régimen antiferromagnético del material, lo cual está en consonancia con el carácter menos conductivo relativo al mecanismo de transporte de Mott (VRH). En otras palabras, la prevalencia de mecanismos de superintercambio a bajas T afectan notablemente las propiedades de transporte debido a que en este régimen el Co asume el carácter antiferromagnético, tal como se propuso en la sección de análisis del comportamiento magnético. Entretanto, el pico de mayor T no presenta variaciones, indicando que el régimen SPH no sufre modificaciones. En presencia de la mayor frecuencia aplicada (100 kHz), se observa una tendencia a disminuir la impedancia con una pendiente mayor que sin la inclusión de Co. Otro efecto interesante es la disminución de las temperaturas a las cuales tienen lugar los procesos de liberación de cargas espaciales, determinado por la conjunción de las curvas. De igual manera, en la Figura 3-28(b) es evidente que el efecto del Co disminuye las temperaturas de entrelazamiento de las curvas de $Z''(T, f)$, a partir del cual predomina el mecanismo de transporte térmicamente activado

SPH. De forma similar, la temperatura de la MIT se desplaza alcanzando el valor $T_{MIT}=265$ K. Con el fin de efectuar una comparación cuantitativa con el caso sin la presencia de Co, se ha elaborado la Tabla 3-15.

Tabla 3-15: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $Gd_2CaMn_{2.5}Co_{0.5}O_9$.

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	88	-	-	265
1.0	< 70	104	119	90	265
10	< 70	130	151	115	265
100	< 70	190	210	148	265

El resultado del aumento en la concentración de Co hasta alcanzar la estequiometría $Gd_2CaMn_{2.0}Co_{1.0}O_9$ es ejemplificado en la Figura 3-29.

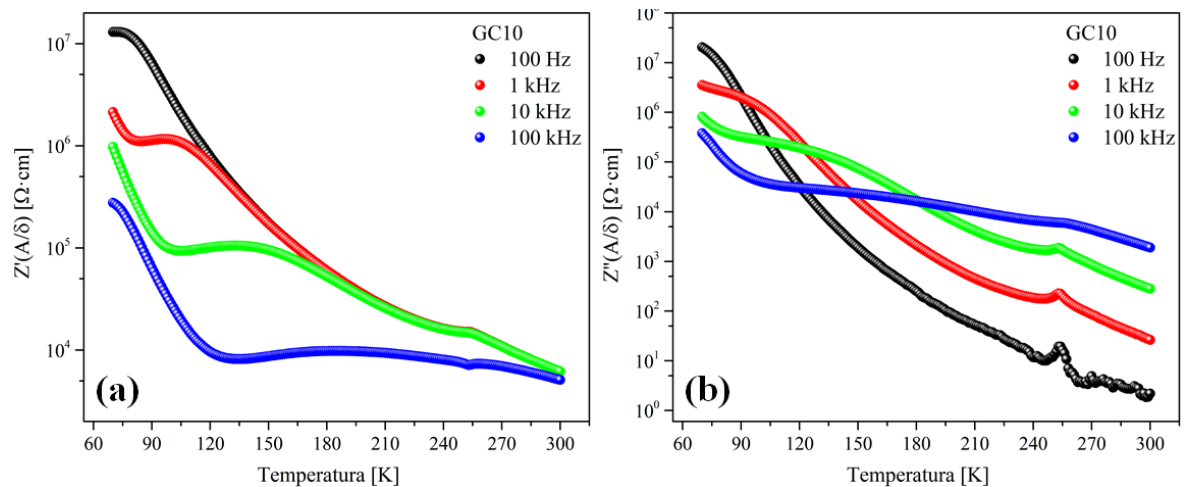


Figura 3-29: Curvas de impedancia (a) real y (b) imaginaria obtenidas para la estequiometría $Gd_2CaMn_{2.0}Co_{1.0}O_9$ en el régimen de temperatura $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

Conforme puede verse en la Figura 3-29 y en Tabla 3-16, el pico de baja temperatura sigue por debajo de la escala de medida debido a la presencia de Co, mientras que el pico de mayor

temperatura no se modifica. Por otro lado, el valor de temperatura de liberación de cargas espaciales crece sustancialmente debido al incremento en la concentración de Co, que ahora está en una relación Mn:Co de 2:1. También es notable el crecimiento de la temperatura de entrelazamiento que define la ocurrencia de los dos mecanismos de transporte antes definidos (VRH y SPH). Sin embargo, el pico que define la MIT sufre un corrimiento hacia el valor $T_{MIT} = 265$ K. Este cambio en las características de transporte tiene lugar porque la inclusión de mayor proporción de Co favorece el ordenamiento ferromagnético, permitiendo que los efectos térmicos activen mecanismos de conducción en el material a altas temperaturas. Un resultado interesante tiene que ver con el cambio sistemático de la pendiente de disminución de impedancia real cuando se aumenta la concentración de Co bajo la aplicación de una frecuencia de 100 kHz. Este efecto de atrapamiento de portadores parece ocurrir hasta las proximidades de la T_{MIT} , por encima de la cual éstos parecen liberarse mediante el suministro de energía térmica. Esta interpretación es reforzada por el ensanchamiento sistemático de los picos que tiene que ver con la proclividad del sistema a responder conductivamente ante los estímulos térmicos.

Tabla 3-16: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $Gd_2CaMn_{2.0}Co_{1.0}O_9$.

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	88	-	-	253
1.0	< 70	104	135	95	253
10	< 70	130	238	129	253
100	< 70	190	> 300	178	253

La última sustitución de Co por Mn en este material es efectuada para la relación Mn:Co de 1:1, con estequiometría $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$. Los resultados son mostrados en la Figura 3-30.

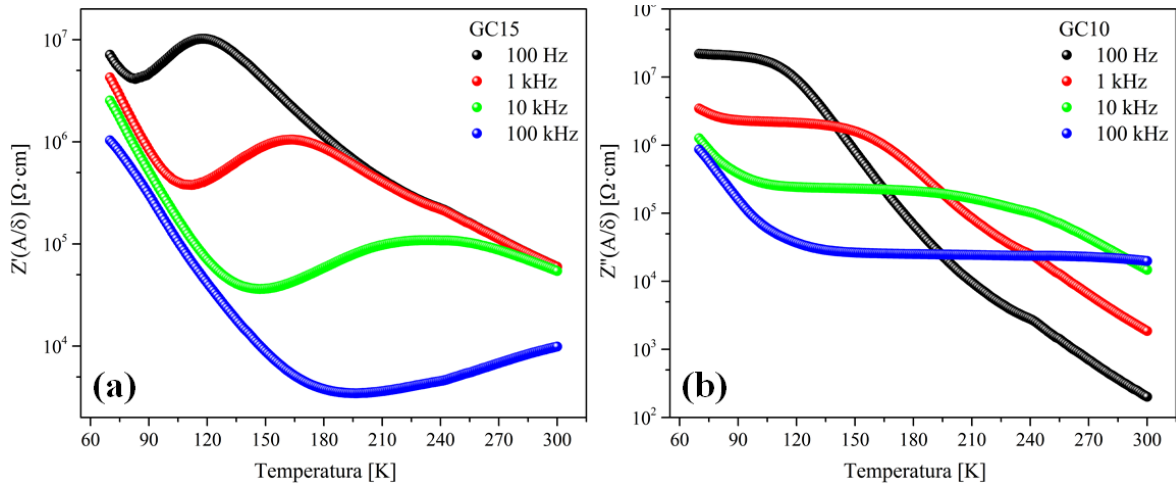


Figura 3-30: Componentes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material $\text{Gd}_2\text{CaMn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_9$ en el régimen de temperatura $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

El incremento de Co hasta una proporción 1:1 con respecto al Mn introduce modificaciones incluso en el pico de mayor temperatura en $Z'(T, f)$, desplazándolo hacia la región de mayor T varias decenas de Kelvin, conforme se observa en las figuras 3-30(a) y 3-30(b), así como en los valores de la Tabla 3-17. Este efecto es acompañado de un ensanchamiento dramático de los picos que impide la determinación del máximo para $f = 100 \text{ kHz}$. Este corrimiento es igualmente importante para la temperatura de liberación de cargas espaciales y la temperatura de entrelazamiento, pero la disminución de la T_{MIT} continúa, aunque resulta cada vez más imperceptible su valor debido al predominio de los efectos térmicamente activados. Conforme se propuso en la sección 3.2 de análisis magnético, el Co ingresa en el material conservando la proporción de valencia mixta del Mn. Esto es, Co^{3+} en los sitios de Mn^{3+} y Co^{4+} en los sitios de Mn^{4+} , lo cual implica sustituciones de electrones $3d^6$ en los sitios de $3d^4$ y $3d^5$ en los sitios de los electrones $3d^3$. En general, estas modificaciones, además de incrementar el momento magnético efectivo del material, producen una disminución de la celda unitaria (Tabla 3-4) que debería afectar los procesos conductivos del material. Entretanto, también crean interacciones de doble intercambio a altas temperaturas que abren un canal de transporte también favorecido por los efectos de activación térmica y el suministro energético a través de la aplicación de altas frecuencias.

De este modo, el material alcanza órdenes de magnitud conductiva que son característicos de materiales semiconductores.

Tabla 3-17: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $Gd_2CaMn_{1.5}Co_{1.5}O_9$.

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	123	-	-	246
1.0	< 70	168	233	143	246
10	< 70	236	> 300	189	246
100	< 70	> 300	>> 300	291	246

3.3.2 Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $GdSrMn_3O_9$

Una sustitución total del catión Ca por Sr fue efectuada en el material, con el objeto de determinar los efectos de la inclusión de un átomo de mayor radio iónico, también alcalino térreo, sobre las propiedades macroscópicas del material. El resultado de su influencia sobre la impedancia es observado en la Figura 3-31 para (a) $Z'(T, f)$ y (b) $Z''(T, f)$.

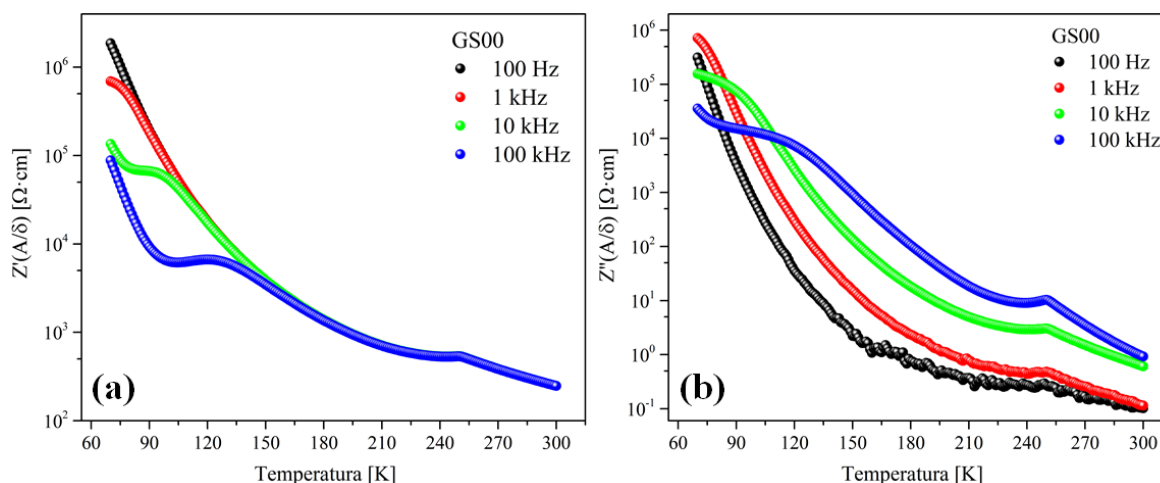


Figura 3-31: Efecto de la presencia de Sr en el sitio del Ca sobre la impedancia (a) real y (b) imaginaria en el material $Gd_2SrMn_3O_9$ en el rango de temperatura $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ y bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

La sustitución total de Sr en el sitio cristalográfico del Ca modifica notablemente la respuesta eléctrica, conforme se muestra en la Tabla 3-18 para las temperaturas características. La conductividad aumenta con el aumento de la frecuencia a bajas T pero es independiente de la frecuencia en $T > 291$ K. El pico de baja T no es observable en $Z'(T, f)$, indicando que el *crossover* entre los dos mecanismos de transporte de carga ocurre a bajas temperaturas. Esta influencia se mantiene de forma que el pico de alta T sólo es observado para las mayores frecuencias aplicadas (10 y 100 kHz). Comparando las temperaturas de liberación de carga espacial presentados en la Tabla 3-14 (para el material con Ca), se evidencia que este proceso tiene lugar a menores temperaturas, así como los entrelazamientos entre las curvas entre las diferentes frecuencias aplicadas. Finalmente, la temperatura de la transición metal-aislante ocurre para $T = 250$ K, como se espera en las manganitas de tierra rara. A partir del análisis cristalográfico (Tabla 3-2) es posible afirmar que la inclusión de Sr en el sitio cristalográfico del Ca incrementa 1.5% el volumen de la celda unitaria debido a la expansión de los ejes a y c de la estructura. El radio iónico del Ca^{2+} en coordinación cuboctaédrica es 1.34 Å mientras que el del Sr^{2+} es 1.44 Å. Considerando que estructuralmente este alcalino térreo ocupa los sitios entre los octaedros MnO_6 , y que, en principio, éstos no deberían sufrir modificaciones de tamaño, se esperaría apenas un agrandamiento de la celda y un aumento en las distancias interatómicas al pasar de Ca-O a Sr-O. Sin embargo, las modificaciones en las posiciones de Wyckoff del catión Gd y de los aniones O sugiere la ocurrencia de distorsiones octaédricas debidas a las tensiones introducidas por la inclusión del Sr. Este efecto, que ha sido también observado en otros materiales de tipo perovskita [59], facilitan el hopping de portadores a una mayor distancia que en presencia de Ca mediante la disminución de la energía de activación, con lo cual el efecto del aumento en la conductividad llega a ser pronunciado aún a bajas temperaturas. Por esta razón el régimen de transporte mediante SPH inicia a bajas temperaturas, conforme se observa en la Tabla 3-18 mediante la observación de los valores de T_{P2} y T_{ENT} .

Tabla 3-18: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría $Gd_2SrMn_3O_9$.

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	< 70	-	-	250
1.0	< 70	< 70	95	< 70	250
10	< 70	104	122	90	250
100	< 70	130	176	116	250

3.3.3 Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ ($x = 0; 0.5; 1$ y 1.5)

Al modificar la tierra rara Gd^{3+} por Dy^{3+} , se está sustituyendo un elemento de radio iónico en coordinación octaédrica 0.93 \AA por otro de 0.91 \AA , con lo cual se espera una contracción de la celda unitaria, conforme se muestra en la tablas 3-1 del análisis estructural. Las curvas de impedancia para el $Dy_2CaMn_3O_9$ son presentadas en la Figura 3-32.

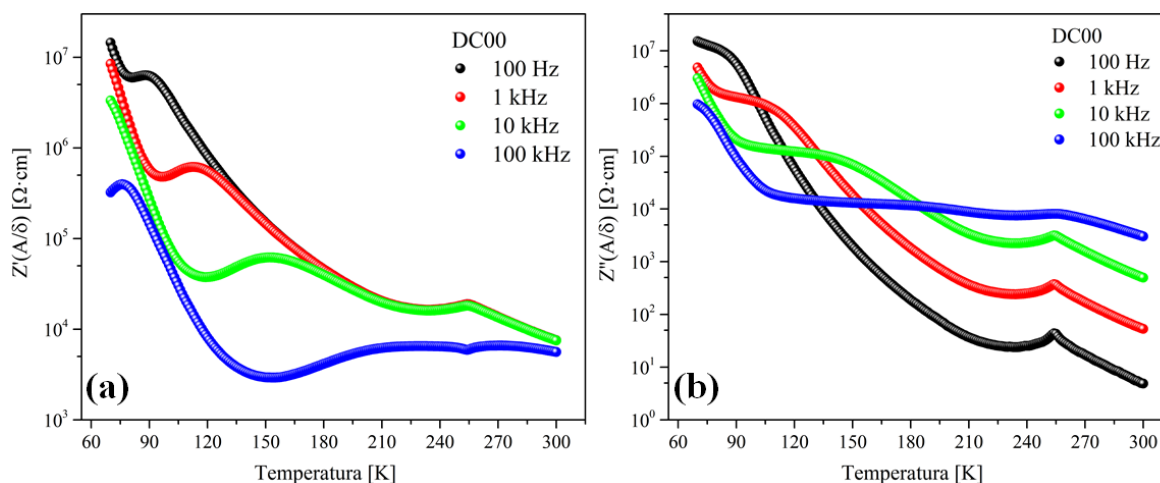


Figura 3-32: Partes (a) real y (b) imaginaria de la impedancia medida para el material $Dy_2CaMn_3O_9$ en el régimen de temperatura $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, en presencia de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

El comportamiento observado en la Figura 3-32(a) es muy similar al reportado anteriormente para el $Dy_2CaMn_3O_9$, pero evidenciando un corrimiento hacia el régimen de

mayores T de los valores de todas las temperaturas características, como se observa en la Tabla 3-19.

Tabla 3-19: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría Dy_2CaMnO_9 .

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	< 70	93	-	-	254
1.0	< 70	112	154	107	254
10	< 70	151	240	141	254
100	75	215	> 300	188	254

Además de las dimensiones geométricas de los cationes sustituyente y sustituido (Gd^{3+} y Dy^{3+}) es necesario considerar las diferencias entre sus configuraciones electrónicas que, debido a las reglas de Hund, producen momentos magnéticos de $7.94\mu_B$ para el primero y de $10.63\mu_B$ para el segundo. Una vez incluidos en cada uno de los materiales, las interacciones debidas a correlaciones electrónicas resultan en momentos magnéticos efectivos en las respectivas celdas unitarias de $13.75\mu_B$ para el Gd_2CaMnO_9 y de $17.00\mu_B$ para el Dy_2CaMnO_9 . Estos mecanismos, además de modificar la respuesta magnética del material, establecen cambios en los potenciales de intercambio electrónico entre orbitales externos de los átomos vecinos que afectan las propiedades de transporte eléctrico. Por esta razón, hay un adelanto del predominio del mecanismo SPH sobre el VRH a temperaturas de nitrógeno líquido. En la Figura 3-33 son presentados los resultados para las tres sustituciones parciales de Mn por Co. La secuencia de los cambios debidos a la inclusión de Co es semejante al caso del material con Gd descrito anteriormente. Primero, se observa que para la relación Mn:Co de 5:1, se presenta un corrimiento de las curvas de impedancia hacia el régimen de bajas T , de modo que no hay observación de T_{P1} (Figura 3-33(a) y Tabla 3-20). Para el segundo pico, se identifica T_{P2} únicamente para las relaciones Mn:Co de 2:1 y 1:1 (Figura 3-33(b) y Figura 3-33(c)). De igual manera, con el aumento en la concentración de Co, la temperatura (T_{LCE}) a la cual tiene lugar la liberación de carga espacial (Figura 3-33(b) y Figura 3-33(c)) y la T_{ENT} relacionada con el inicio del régimen de validez del mecanismo

SPH (Figura 3-33(d), Figura 3-33(e) y Figura 3-33(f)) presentan un corrimiento hacia el rango de mayor temperatura.

Tabla 3-20: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para para el material $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$, con $x = 0.5, 1.0$ y 1.5 .

Concentración x	Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.5	0.1	<70	<70	-	-	254
	1.0	<70	<70	95	<70	254
	10	<70	90	148	80	254
	100	<70	133	225	98	254
1.0	0.1	<70	92	-	-	254
	1.0	<70	119	160	110	254
	10	<70	161	256	146	254
	100	<70	228	>300	194	254
1.5	0.1	<70	105	-	-	254
	1.0	<70	137	195	127	254
	10	<70	160	>300	175	254
	100	75	225	>>300	242	254

Entretanto, de manera distinta al caso del material con Gd, no parece presentarse dependencia de la temperatura de la transición metal-aislante ($T_{MIT} = 254$ K) con la concentración de Co en el material. Una probable explicación de este efecto tiene que ver con la relevancia de las interacciones a través de los enlaces DyO_{12} , la cual tendría prevalencia sobre las correlaciones a través de los enlaces octaédricos Mn-O-Co, estabilizando la MIT. Aun así, es necesario anotar que, para mayores concentraciones de Co, éste, debido a su fuerte naturaleza conductora, tiende a suavizar la transición metal-aislante, tornándola cada vez más imperceptible.

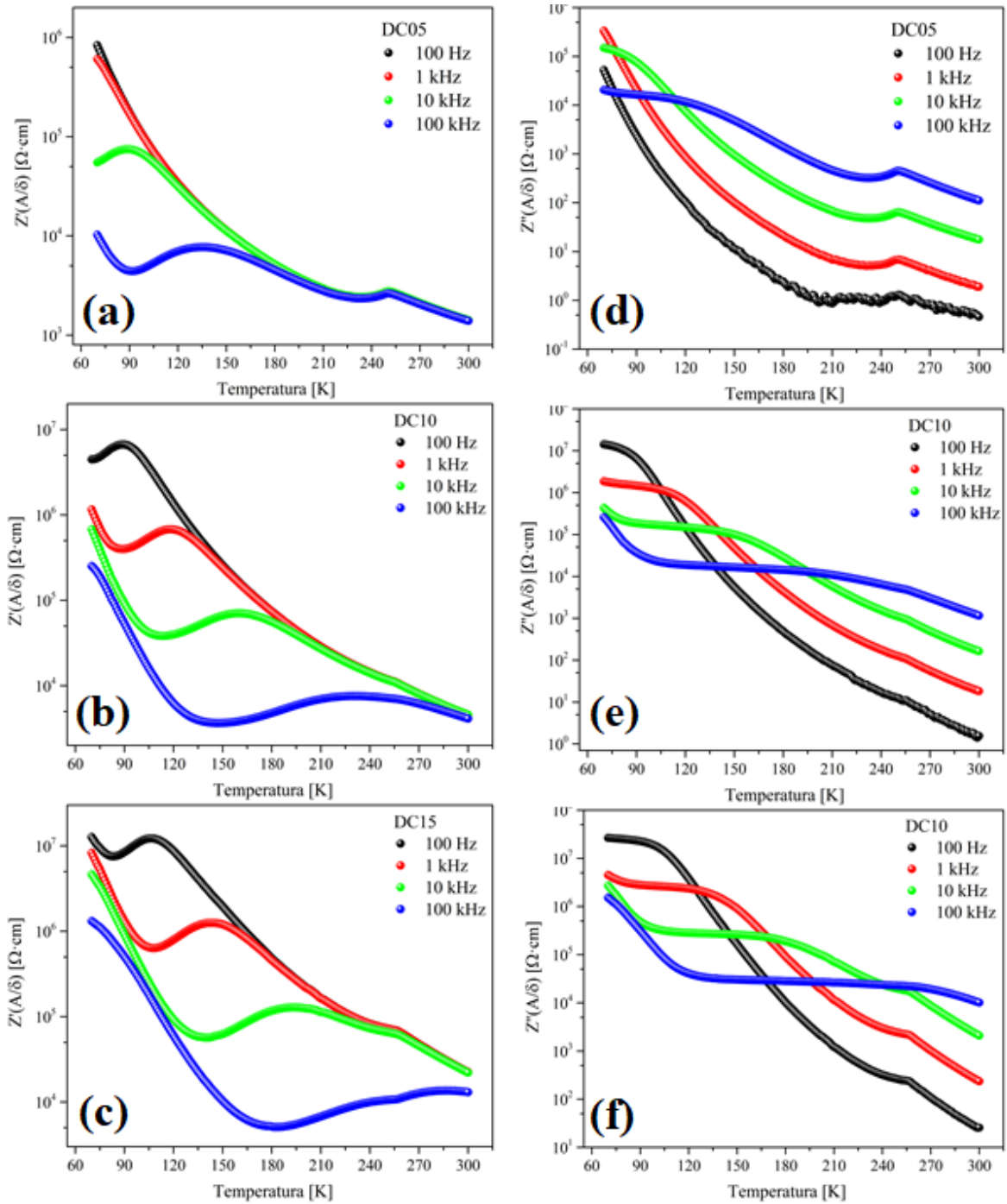


Figura 3-33: Curvas de impedancia real (a), (b), (c) e imaginaria (e), (f), (g) obtenidas para el material $\text{Dy}_2\text{CaMn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_9$, con $x = 0.5, 1.0$ y 1.5 en el régimen de temperatura $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

3.3.4 Respuesta eléctrica en función de la temperatura y la frecuencia para $DySrMn_3O_9$

Finalmente, examinaremos el caso del material basado en tierra rara de Dy con sustitución total del catión Ca por Sr. El resultado de sus efectos sobre la impedancia es presentado en la Figura 3-34 para (a) $Z'(T,f)$ y (b) $Z''(T,f)$.

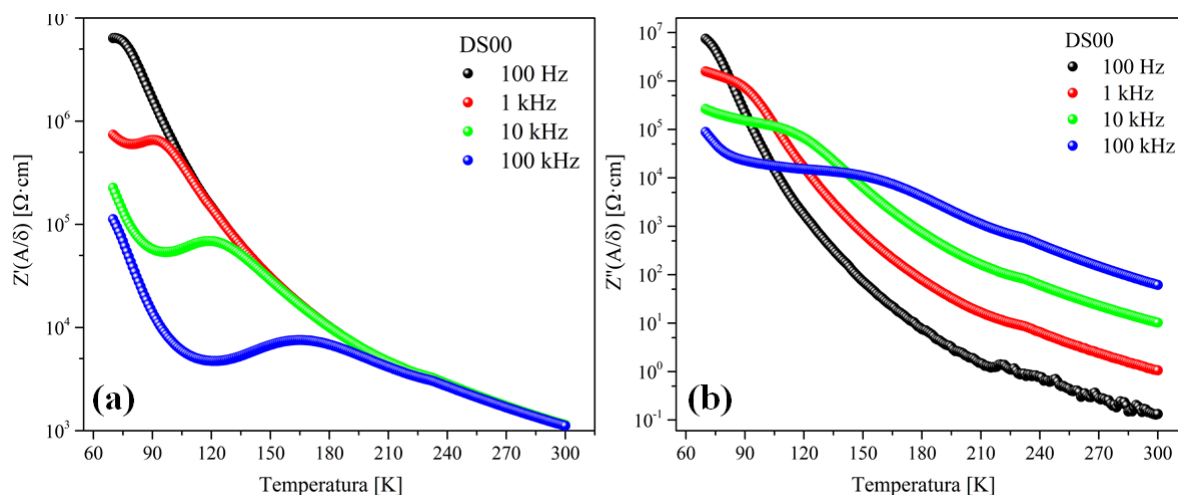


Figura 3-34: Efecto de la presencia de Sr en el sitio del Ca sobre la impedancia (a) real y (b) imaginaria en el material $Dy_2SrMn_3O_9$ en el rango de temperatura $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ y bajo la aplicación de frecuencias de 0.1, 1.0, 10 y 100 kHz.

En la Figura 3-34(a) se observa que el corrimiento de las curvas hacia la región de menor temperatura es menos robusto que para el caso del $Gd_2SrMn_3O_9$ (Figura 3-31), de manera que en la ventana térmica de la medición no aparece T_{P1} , pero hay evidencia de T_{P2} para todas las frecuencias evaluadas, conforme se muestra en la Tabla 3-21. Este efecto, así como el desplazamiento de las otras temperaturas características T_{LCE} (Figura 3-34(a)) y T_{ENT} (Figura 3-34(b)) se debe a la competición entre el efecto de la inclusión del catión Sr con la presencia del catión Dy. Con respecto a la transición metal-aislante, para frecuencias de 0.1, 1.0 y 10 kHz, ésta ocurre a temperaturas más bajas que en todos los materiales estudiados ($T_{MIT} = 136 \text{ K}$). Sin embargo, las desviaciones y el ruido introducido en la medición para $f = 100 \text{ kHz}$ impide su determinación en la Figura 3-34(b). Una probable razón para la

aparición de esta baja temperatura de transición, comparada con el resultado para todos los demás materiales producidos, tiene que ver con el predominio de las interacciones DyO₁₂ y SrO₁₂ sobre las correlaciones octaédricas MnO₆. Es probable que la inclusión de Co en este sistema estabilizara esta T_{MIT} a mayores temperaturas, lo cual forma parte de las perspectivas del presente trabajo.

Tabla 3-21: Temperaturas del pico de baja T (T_{P1}), de alta T (T_{P2}), de liberación de cargas espaciales (T_{LCE}), de entrelazamiento (T_{ENT}) y de la transición aislante-metal (T_{MIT}) en función de la frecuencia aplicada para la estequiometría Dy₂SrMn₃O₉.

Frecuencia (kHz)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{LCE} (K)	T_{ENT} (K)	T_{MIT} (K)
0.1	<70	75	-	-	236
1.0	<70	96	123	90	236
10	<70	119	182	116	236
100	<70	164	>300	144	-

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

A partir del seguimiento realizado por medio de difracción de rayos X a la evolución de los materiales de la familia $R_2AMn_{3-x}Co_xO_9$, se puede concluir que, el método de reacción de estado sólido representa una ruta de síntesis adecuada para la obtención de fases puras de la familia de materiales estudiados. Se puede observar que los materiales sintetizados por esta vía fueron obtenidos con un alto grado de pureza y cristalinidad a partir de un método sencillo.

El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción obtenidos muestra que la estructura de los materiales tiende a estabilizarse desde el punto de vista cristalográfico, ya que las sustituciones de cobalto favorecen la simetría de la estructura tendiendo así hacia una estructura de mayor simetría a la ortorrómbica como es el caso de la simetría tetragonal.

Desde el punto de vista magnético el sistema muestra para todas sus configuraciones interesantes comportamientos asociados a las redes de iones magnéticos presentes en la estructura, por un lado los iones de manganeso muestran interacciones de doble intercambio dándole un carácter ferromagnético a los materiales a temperaturas entre 50 K y 100 K, por otro lado, las interacciones antiferromagnéticas de las tierras raras producen un comportamiento similar al ferrimagnetismo, por la competencia entre esas dos redes que mediada por los efectos térmicos, genera diferentes comportamientos asociados a rangos de temperatura definidos. Finalmente, la inclusión de los iones ferromagnéticos de cobalto refuerza el comportamiento ferromagnético originalmente asociado con los iones Mn, de esta manera las sustituciones con cobalto elevan las temperaturas de transición y los valores de magnetización del sistema.

Se observan comportamientos de relajación anti-Debye con la ocurrencia de dos diferentes procesos: hopping de rango variable a bajas temperaturas y hopping de pequeños polarones térmicamente activado a altas temperaturas. Hay evidencias de liberación de carga espacial en regímenes térmicos dominados por los procesos térmicamente activados, tal que, a altas temperaturas y frecuencias, hay alta movilidad de portadores, de modo que las energías adquiridas por los mismos son suficientes para salvar la energía de activación. Por esta razón, en estos regímenes térmicos y energéticos los órdenes de magnitud de la impedancia son característicos de materiales semiconductores. Cuando los sistemas presentan sustituciones parciales de Mn por Co, se evidencia una competición entre las interacciones electrónicas que tienen lugar a bajas temperaturas, incluyendo el carácter antiferromagnético, y aquellas correlaciones de alta temperatura donde predominan procesos térmicamente activados. Finalmente, es posible la determinación de la temperatura de transición metal-aislante, característica de los materiales de tipo manganita, que demuestra dependencia de la concentración de Co para el material $Gd_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$ pero no para el $Dy_2CaMn_{3-x}Co_xO_9$. Este fenómeno tiene lugar porque en el primero las interacciones alrededor de los enlaces octaédricos predominan sobre los cuboctaédricos, lo cual no tiene lugar para el segundo caso. Finalmente, la sustitución total de Ca por Sr en ausencia de Co, fortalece las correlaciones electrónicas a bajas temperaturas y tiende a eliminar la transición metal-aislante típica de las perovskitas de tipo manganita.

4.2 Recomendaciones

En la sección de refinamiento se observó que el parámetro c de los materiales muestra una tendencia creciente desde cero hasta uno, en el rango de valores de sustituciones realizadas, pero disminuye al pasar a una sustitución de 1.5 (relación 1 a 1 con el manganeso). Sería una interesante tarea realizar un estudio más detallado de lo que ocurre con este parámetro con valores intermedios.

A. Anexo: Producción bibliográfica y participación en eventos

A.1 Publicaciones

1. Alarcón-Suesca, C. E., Cardona-Vásquez, J. A., Salcedo-Fontecha, J. P., Vargas-Jiménez, A., Landínez-Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2014). Ferroelectric, magnetic and structural studies of the $\text{Bi}_4\text{LaSmFe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ multiferroic material. *Physica B: Condensed Matter*, 455, 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.043>

Physica B 455 (2014) 49–52



Ferroelectric, magnetic and structural studies of the $\text{Bi}_4\text{LaSmFe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ multiferroic material



C.E. Alarcón-Suesca^{a,b,*}, J.A. Cardona-Vásquez^b, J.P. Salcedo-Fontecha^c,
A. Vargas-Jiménez^c, D.A. Landínez-Téllez^b, J. Roa-Rojas^b

^a Fachgebiet Synthese und Charakterisierung Innovativ Materialien, Chemistry Department, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse D-85748, Garching, Germany

^b Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997 Bogotá DC, Colombia

^c Maestría en Ciencias Física, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997 Bogotá DC, Colombia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2013

Accepted 18 July 2014

Available online 13 August 2014

Keywords:

Aurivillius oxide

Ferroelectric properties

Five layers oxide

Multiferroic

Solid state

ABSTRACT

We report the synthesis and characterization of the new $\text{Bi}_4\text{LaSmFe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ferroelectric ceramic. X-ray characterization reveals reflections for layered perovskite Aurivillius system. Rietveld analyses of the powder pattern shows that $\text{Bi}_4\text{LaSmFe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ crystallizes in orthorhombic structure, which corresponds to the space group $F2/m$ (#42), with lattice parameters $a=5.4240(16)$ Å, $b=5.4078(23)$ Å and $c=50.2440(12)$ Å. Scanning electron microscopy (SEM) reveals the formation of dense material with plate-like morphology. Electric polarization curves were measured by means of a radiant ferroelectric tester, at room temperature in bulk samples and exhibit an intrinsic ferroelectric response, even at low applied fields. Measurements of the magnetization as a function of temperature after Zero field cooling and field cooling were carried out by using a MPMS Quantum Design SQUID magnetometer. We found an effective magnetic moment of $7.95 \mu_B$, which is 95.8% in agreement with the expected value calculated from Hund's rules. Magnetization curves as the function of applied fields reveal an incipient hysteretic behavior at room temperature.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

2. Cardona-Vasquez, J. A., Landínez-Téllez, D.A., Roa-Rojas, J. (2020). Tunable ferrimagnetic-antiferromagnetic response by the inclusion of Fe in the gadolinium-based manganite $GdMnO_3$. Revista UIS Ingenierías, vol. 19, núm. 3, 69-78. <https://doi.org/10.18273/revuin.v19n3-2020007>



Vol. 19, n.º 3, pp. 69-78, 2020
 Revista UIS Ingenierías
 Página de la revista: revistas.uis.edu.co/index.php/revistaisingenierias



Tunable ferrimagnetic-antiferromagnetic response by the inclusion of Fe in the gadolinium-based manganite $GdMnO_3$

Respuesta ferrimagnética-antiferromagnética sintonizable mediante la inclusión de Fe en la manganita basada en gadolinio $GdMnO_3$

Jorge A. Cardona-Vasquez ^{1a}, David A. Landínez-Téllez ^{1b}, Jairo Roa-Rojas ^{1c}

¹ Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
 Orcid: ^a 0000-0001-5771-837X, ^b 0000-0001-7108-617X, ^c 0000-0002-5080-8492
 Emails: ^a joacardonava@unal.edu.co, ^b dalandinez@unal.edu.co, ^c jroari@unal.edu.co

Received: 12 December 2019. Accepted: 28 March 2020. Final version: 4 April 2020.

Abstract

In this work a study of the synthesis process, crystal structure and magnetic behavior of gadolinium manganite with Fe substitutions in Mn positions of $GdMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$) is reported. The samples were synthesized by the conventional solid-state reaction method. Structural characterization of final compounds was analyzed by Rietveld refinement, which revealed its crystallization in an orthorhombic symmetry belonging to the $Pbnm$ (No. 62) space group. Results reveal that a and c cell parameters and the unit cell volume increase, while the lattice parameter b and the cell volume decrease with Fe substitution. The main effect in the structure is related to oxygen positions, i.e. in the octahedral distortions and rotations. DC susceptibility measurements, in the temperature regime between 4 K and 300 K on the application of an external field of 200 Oe, show a paramagnetic feature at high temperatures for all x studied values, with magnetic transitions associated to a magnetic ordered state at low temperatures ($21.8 \text{ K} < T < 25.2 \text{ K}$). Meanwhile, a ferrimagnetic transition is detected for $x=0.1$ close to $T=30.7 \text{ K}$. In order to explain the appearance of ferrimagnetism for this configuration, a model is suggested where an imbalance in the magnetic structure of $GdMnO_3$ (type-A antiferromagnetic) generated due to the introducing a Fe^{2+} ion in each pair consecutive unit cells is proposed. The effective magnetic moment obtained agrees to the reported value for the material with $x=0.0$, confirming the ferrimagnetic behavior for this concentration of Fe^{2+} in the structure.

Keywords: crystalline structure; magnetic feature; rare-earth based perovskite; ferri- antiferromagnetic transition.

3. Cardona-Vasquez, J. A., Lándinez-Téllez, D. A., Collazos, C. A., & Roa-Rojas, J. (2016). Structural and magnetic characterization of the new $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite material. *Journal of Physics: Conference Series*, 687(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012087>

IMRMPT2015

IOP Publishing

Journal of Physics: Conference Series 687 (2016) 012087

doi:10.1088/1742-6596/687/1/012087

Structural and magnetic characterization of the new $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite material

J A Cardona Vasquez^{1,2}, D A Landínez Téllez¹, C A Collazos² and J Roa Rojas¹

¹ Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

² Universidad Manuela Beltrán, Bogotá, Colombia.

E-mail: joacardonava@unal.edu.co

Abstract. In this paper we presents the synthesis process of the $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite material by conventional solid state reaction method. Crystalline phase evolution during the synthesis was studied by X-ray Diffraction (XRD) in powder of the materials, observing that the chemical reaction of the precursor oxides was significant above 1000°C . Rietveld refinement of DRX patterns shows a perovskite structure with octahedral distortions (space group Pbvm , # 62) for studied values of x (0, 0.1 and 0.2). The degree of substitution generates an increasing tendency on lattice parameters a and c , while for b is decreasing just as for the volume of the unit cell. The effect of the change in the lattice parameters directly affects the octahedral distortions, ie, with increasing degree of substitution (increased parameter c) octahedra tend to arrange one above the other aligned with the c axis. Magnetization measurements as a function of temperature were performed above room temperature between 300K and 860K with an applied field of 200e and below room temperature in Field Cooling (FC) and Zero Field Cooling modes (ZFC) between 4.2K and 300K with an applied field of 200e. Magnetic behavior above room temperature is paramagnetic for used values of x , on the other hand at low temperatures ($T < 30\text{K}$) magnetic phase transitions associated to the apparition of an antiferromagnetic phase are observed. In addition for $x=0.1$ the derivative of magnetization shows a peak around 31K, associated to the ferrimagnetic transition for this material. Curie-Weiss fit reveals the antiferromagnetic (ferrimagnetic) behavior of the materials, also shows that the configurations with $x=0$ and $x=0.2$ have an effective magnetic moment very similar to the reported value of undoped material, while for $x=0.1$ a higher value is observed confirming the ferrimagnetic behavior of this configuration.

4. Cardona-Vasquez, J. A., Landínez-Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2014). Physical properties of the new multiferroic perovskite-like material $HoMn_{1-x}Fe_xO_3$. *Physica B: Condensed Matter*, 455, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.041>

Physica B 455 (2014) 39–43



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

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

Physical properties of the new multiferroic perovskite-like material $HoMn_{1-x}Fe_xO_3$



J.A. Cardona-Vasquez*, D.A. Landínez-Téllez, J. Roa-Rojas

Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., A.A. 5997, Colombia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2013

Accepted 18 July 2014

Available online 31 July 2014

Keywords:

$HoMn_{1-x}Fe_xO_3$

Rare earth manganite

Antiferromagnetism

Multiferroic


ABSTRACT

We report the study of the structural, magnetic and electrical properties of the multiferroic material with perovskite structure $HoMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0; 0.1$ and 0.2) synthesized by the standard solid state reaction method. Structural analysis by X-ray diffraction (XRD) experiments shows the coexistence between two phases with the same chemical formula and with polyhedral distortions (MnO_3), a phase with hexagonal symmetry (P63cm # 185) which is characteristic of the non-doped material $HoMnO_3$, and other perovskite phase with orthorhombic symmetry (Pbnm # 62). Rietveld refinements of the experimental patterns show that the weight percentage of each phase (hexagonal or orthorhombic symmetry) depends on the degree of substitution of Fe in the Mn crystallographic sites. Measurements of polarization as a function of applied voltage at room temperature confirm a ferroelectric character for non-doped material with relative permittivity of 215.1. These measurements show that the ferroelectric behavior is deteriorated by the introduction of Fe, since in the configuration with $x=0.1$ ($HoMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$) we can see ferroelectric loops with dielectric losses to small values of applied voltage and finally in the configuration with $x=0.2$ ($HoMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) the behavior is totally resistive at room temperature. Curves of magnetization as a function of temperature were carried out between 300 K and 860 K show an antiferromagnetic behavior in the three configurations of the $HoMn_{1-x}Fe_xO_3$ material.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

5. Grisales Cerón, J. A., Arbey Rodríguez, J., Rosales-Rivera, A., Salazar, N. A., Cuervo Farfán, J. A., Cardona Vasquez, J. A., Landínez Téllez, D. A., & Roa-Rojas, J. (2019). Mott insulator behavior in the yttrium-based antimoniate oxide Ba_2YSbO_6 . *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 3978–3987. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.006>

J MATER RES TECHNOL. 2019;8(5):3978–3987

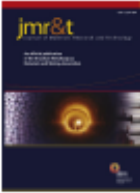


Available online at www.sciencedirect.com

jmr&t


Journal of Materials Research and Technology

www.jmrt.com.br



Original Article

Mott insulator behavior in the yttrium-based antimoniate oxide Ba_2YSbO_6



J.A. Grisales Cerón^a, J. Arbey Rodríguez^b, A. Rosales-Rivera^c, N.A. Salazar H. ^c,
J.A. Cuervo Farfán^a, J.A. Cardona Vasquez^a, D.A. Landínez Téllez^{a,b}, J. Roa-Rojas^{a,*}

^a Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, DC, Colombia
^b Grupo de Estudios de Materiales - GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, DC, Colombia
^c Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 19 February 2019
 Accepted 4 July 2019
 Available online 23 July 2019

Keywords:
 Antimoniate yttrium-based perovskite
 Structural characterization
 Magnetic response
 Optical band gap
 Electronic structure

ABSTRACT

A careful experimental and theoretical study of the double perovskite type material Ba_2YSbO_6 is reported. The results show that this yttrium-based antimoniate oxide crystallizes in a cubic structure, $Fm\bar{3}m$ (#225) space group, with evidence of the cationic ordering that characterizes a rocksalt superstructure, and tolerance factor slightly less than the unit ($\tau=0.9791$) due to the size differences between the $Y-O_6$ and $Sb-O_6$ octahedrons. The magnetic response shows weak ferromagnetic effects for the temperature values studied (50, 200 and 300K), with evidence of an antiferromagnetic reentrance at $T=118$ K under the application of low magnetic fields, which is attributed to the presence of polar ordering, accompanied by octahedral distortions caused by the movement of the cations Y^{3+} and Sb^{5+} , whose effects are no longer observed in the presence of a fairly high external magnetic field (of the Tesla order). The results of the optical characterization by diffuse reflectance suggest the occurrence of a band gap $E_g = 4.61$ eV, which is characteristic of an insulating material. The electronic structure calculations corroborate the insulating nature of the Ba_2YSbO_6 complex perovskite. The results allow classifying this material as a Mott insulator, in which the occurrence of intra-site spin-exchange facilitates unpaired spins to the $4d-t_{2g}$ Yttrium states, mediated by the $2p$ Oxygen orbitals and $5p$ Antimony orbitals, resulting in the ferromagnetic character of the insulating material.

© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

6. Hurtado, P. C. P., Téllez, D. A. L., Vásquez, J. A. C., Vargas, C. A. P., & Roa-Rojas, J. (2015). Synthesis, structural characterization, electric and magnetic behaviour of a Sr_2DyNbO_6 double Perovskite. *Journal of Physics: Conference Series*, 614(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012002>

Workshop on Oxide Materials 2014: Novel Multifunctional Properties
Journal of Physics: Conference Series **614** (2015) 012002

IOP Publishing
doi:10.1088/1742-6596/614/1/012002

Synthesis, structural characterization, electric and magnetic behaviour of a Sr_2DyNbO_6 double Perovskite

P.C. Plazas Hurtado¹, D.A. Landínez Téllez¹, J.A. Cardona Vásquez¹, C. A. Parra Vargas², J. Roa-Rojas¹

¹ Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia

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

E-mail: pcplazash@unal.edu.co

Abstract. Many multifunctional properties have been the focus of our interest in Perovskite research. Herein, we report synthesis and characterization of a new Sr_2DyNbO_6 Perovskite-like material. Samples were produced via standard solid-state reaction method. Rietveld refinement of X-ray diffraction experimental data through the GSAS code reveals that this material crystallizes in a monoclinic complex Perovskite (space group $P2_1/n$, #14) with lattice parameters $a=5.730(3)$ Å, $b=5.905(1)$ Å and $c=8.221(0)$ Å. Scanning electron microscopy images reveal that samples evidence a surface with strongly diffuse granular structure. From curves of magnetization as a function of temperature, we determined the paramagnetic behaviour of this complex Perovskite in the temperature regime between 50 and 320 K. Curie fitting allows obtaining an effective magnetic moment of $10.28 \mu_B$. Polarization curves as a function of the applied electric field show a hysteretic behavior of typical dielectric loss with relative dielectric constant of 264.28 at room temperature.

Keywords: Complex Perovskite, structure, magnetic behaviour

7. Roa-Rojas, J., Andrés Cardona-Vásquez, J., & Landínez-Téllez, D. (2014). High-field fluctuation magnetoconductivity and Hall reversal response in the $\text{Hg}(\text{Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor. In *Rev. Acad. Colomb. Cienc* (Vol. 38).

Rev. Acad. Colomb. Cienc. 38(Supl.):56-70, 2014

Ciencias físicas

High-field fluctuation magnetoconductivity and Hall reversal response in the $\text{Hg}(\text{Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor

Jairo Roa-Rojas*, Jorge Andrés Cardona-Vásquez, David Landínez-Téllez

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

Abstract

Systematic experiments of high-field (up to 50 kOe) fluctuation magnetoconductivity and Hall magnetoresistivity in $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.1\delta$) polycrystalline samples growth by means the quartz tube technique are reported. The analysis of the experimental data was performed by using the recognized Kouvel-Fisher method, which is frequently applied to study of critical phenomena. Very close to the critical temperature T_c , a genuinely critical regime of fluctuations characterized by the critical exponent $\lambda_c=0.32\pm 0.01$ was identified in absence of magnetic fields. This result is consistent with the full dynamic 3D-XY universality class predicted by the model E of Hohenberg-Halperin with a dynamic critical exponent $z = 3/2$. The genuine critical regime become be unstable on the application of external magnetic fields $H \approx 0.1$ kOe. Near above the critical temperature T_c , the determined exponent $\lambda_{c1}=0.52\pm 0.02$ was interpreted as corresponding to homogeneous fluctuations, which develop in a space with three-dimensional geometry. This region is destroyed upon the application of magnetic fields above 0.5 kOe. Increasing the temperature, evidences of a homogeneous two-dimensional behavior are observed by means the identification of a $\lambda_{c2}=1.02\pm 0.04$. Applied fields $H > 20$ kOe destroy this fluctuation regime. Far above T_c , effects of disorder and planar anisotropy produce a fluctuation spectrum characterized by a fractal topology with a critical exponent $\lambda_{c3}=1.32\pm 0.04$. At last, very far T_c , a temperature region with $\lambda_{c4}=1.52\pm 0.04$ was experimentally identified. This corresponds to the confinement of the quasi-particles into the Lowest-Landau-Level, due to the quantization of the electronic states around the axe of application of the external field. Measurements of Hall were performed. In the normal phase, the Hall resistivity is hole-like and inversely proportional to the temperature. In the mixed phase and when the applied field is below $\mu_0 H = 2 T$, the Hall resistivity shows a double sign reversal. For fields above 2 T, the Hall resistivity remains positive, although qualitatively showing the trends observed at low fields. We attribute this behavior to two independent contributions with opposite sign. A negative term due to thermal fluctuations is relevant near T_c , whereas a positive contribution related to vortex motion dominates at lower temperatures. Near the zero resistance state, the Hall resistivity varies as a power law of the longitudinal resistivity, with a field independent exponent $\beta=1.41$.

PACS: 74.40.+k; 74.25.Bt; 74.60.Ec; 74.72.Bk

Key words: Fluctuation conductivity, Critical phenomena, Mixed state, High-temperature superconductivity

A.2 Participación en eventos

1. International School on Fundamental Crystallography, Bogotá, Colombia, Noviembre de 2018 & Sixth MaThCryst school in Latin America; Workshop on the Applications of Group Theory in the Study of Phase Transitions, Bogotá, Colombia, Noviembre de 2018.



INTERNATIONAL SCHOOL ON FUNDAMENTAL CRYSTALLOGRAPHY SIXTH MaThCryst SCHOOL IN LATIN AMERICA

Presents this certificate to

JORGE ANDRES CARDONA VASQUEZ

For your participation in the sixth edition of the International School on Fundamental Crystallography ISFC 2018 held at Universidad de Los Andes, Bogotá DC, Colombia between November 26th and December 1st, 2018.

Moisés Aroyo

Prof. Moisés Aroyo
IPC Member, MaThCryst Commission

Leopoldo Suescun

Prof. Leopoldo Suescun
IPC Member, MaThCryst Commission

Massimo Nespolo

Prof. Massimo Nespolo
IPC Member, MaThCryst Commission

Mario Macías

Prof. Mario Macías
Local Organizing Committee

2. From 2D-XRD to Polycrystals Properties, First International Meeting on Diffraction, V Mexican Meeting on Diffraction and Meeting of Synchrotron Light Users, Yucatán, México, octubre de 2017.

SMCr. First International Meeting on Diffraction
V Mexican Meeting on Diffraction
Meeting of Synchrotron Light Users
21ST to 26TH October 2017, Mérida, Yucatán, México

From 2D-XRD to Polycrystals' Properties

L. E. Fuentes-Cobas^{1*}, L. Fuentes-Montero², D. Burciaga-Valencia¹, E. E. Villalobos-Portillo¹, J. A. Marín-Romero³, M. E. Montero-Cabrera¹, A. Muñoz-Romero⁴, J. A. Cardona-Vasquez⁵, V. L. Barrera-Colín¹

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México

² Diamond Light Source Ltd., Didcot, UK

³ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Mérida, México

⁴ Shepherd Controls, El Paso, TX, USA

⁵ Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

*e-mail: luis.fuentes@cimav.edu.mx

Abstract. A system of methods and programs for crystal physics calculations is described. Program ANAELU allows the characterization of axially-symmetric textures from 2D-XRD patterns. The Material Properties Open Database MPOD provides numerical values of single-crystal properties' tensors and SAMZ code combines texture and single crystal data to estimate polycrystal properties under various approximations. The mathematical foundations and computational tools of the project are presented. Representative case studies are explained.

3. Advances in the material properties open database, XXVI International Materials Research Congress 20 al 25 de Agosto de 2017.



XXVI INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS

MRS MATERIALS RESEARCH SOCIETY
Advancing materials. Improving the quality of life.

ADVANCES IN THE MATERIAL PROPERTIES OPEN DATABASE

L. E. Fuentes-Cobas¹, D. Chateigner², E. E. Villalobos¹, V. Barrera¹, R. Domínguez¹, A. Ledezma¹, A. Ramos¹, L. Fuentes-Montero³, J. A. Cardona⁴

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México. ² Normandie Université, Université de Caen Normandie, CRISMAT-CNRS, France. ³ Diamond Light Source Ltd, Software Development Team, Didcot OX11 0DE, England.

⁴ Universidad Nacional de Colombia, Colombia

The Material Properties Open Database (MPOD, <http://mpod.cimav.edu.mx>) is a functional element of the web-based *open databases* system linked with Crystallography. MPOD delivers single-crystal tensor properties in several representations, ranging from numerical matrices to 3D printing. Longitudinal moduli surfaces are expressed as symmetrized spherical harmonics expansions and displayed in computer displays as well as in smart cell phones. Properties are stored as ".mpod" files. IUCr formatting standards (CIF) are followed. The original paper containing the data is cited. Structural and experimental information is also registered and linked. The MPOD system includes a physical properties dictionary with pertinent constitutive equations according to Vol. D of the International Tables of Crystallography. "Coupling properties", e.g. piezo-effects, represent interactions linking different subsystems in a material. The implications of crystal symmetry in physical properties are systematically taken into account. Matrices' elements and longitudinal moduli surfaces are checked for consistency with the Neumann Principle.

The representation of magnetic coupling properties, e.g. magnetoelectricity, and their link with magnetic symmetry concepts represent newly added features of MPOD. Color-symmetry and time-inversion considerations add complexity and interest to the task of systematizing the reception, validation and representation of this family of properties.

Starting with registered single-crystal properties, textured polycrystals' properties are estimated by MPOD. The user selects the crystal and property of interest, enters the considered polycrystal inverse pole figure parameters (preferred orientation direction and distribution width) and the program calculates the polycrystal effective property according to the Voigt, Reuss and Hill considerations. The symmetrized spherical harmonics treatment introduced in the characterization of single-crystal properties is extended to the calculation of textured polycrystals properties.

The MPOD presentation includes a real-time demonstration of the database possibilities. Funding from Project CONACYT 257912 is acknowledged.

Keywords: Crystal physical properties, Open database, Polycrystal effective properties

4. Estimación de estado en procesos por medio de análisis de intervalos, 12° Congreso interamericano de computación aplicado a la industria de procesos CAIP 2015, Cartagena, Colombia, Septiembre de 2015.




Realizado del 14 al 17 de septiembre de 2015, en la ciudad de Cartagena de Indias D.T.

del trabajo titulado: Estimación de estado en Procesos por medio análisis de intervalos

incluido en las actas del Congreso: 978-958-8791-81-4


Ing. Ever Angel Fuentes Rojas
Coordinador General CAIP 2015
Universidad Libre, Colombia


Ing. Javier Gallego Anaya
Coordinador Logístico CAIP 2015
Universidad Libre, Colombia


Jose O. Valderrama
Centro de Información Tecnológica (CIT)
Universidad de la Serena, Chile

5. Structural and magnetic characterization of the new $GdMn_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite material, 3rd International Meeting of Researchers in Materials and Plasma Technology, Bucaramanga, Colombia, Mayo de 2015.



CERTIFICACIÓN

El director del Tercer Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma – 3rd IMRPT y Primer Simposio en Nanociencia y Nanotecnología certifica que

J A Cardona Vasquez, D A Landínez Téllez, C A Collazos and J Roa Rojas

Presentaron la ponencia titulada

Structural and magnetic characterization of the new $GdMn_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite material

Evento realizado del 4 al 9 de Mayo de 2015 en Bucaramanga, Colombia.

Para su constancia se firma en Bucaramanga a los 9 días del mes Mayo de 2015.

EDUARDO ALBERTO OROZCO OSPINO
Coordinador comité organizador
Universidad Industrial de Santander

6. Physical properties of the new multiferroic perovskite-like material $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. 6th International Conference on Electroceramics – ICE 2013, Joao Pessoa, Brasil, Noviembre de 2013.



Referencias Bibliográficas

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, Aug. 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [2] Y. Zhou, J. Zhang, B. Li, Y. Su, B. Kang, and S. Cao, “Converse magnetoelectric effect in nano-microscale lead-free multiferroic composite,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. S232–S235, May 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.01.008.
- [3] G. Qian *et al.*, “Enhanced Ferromagnetic, Ferroelectric, and Dielectric Properties in BiFeO₃-SrTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Ceramics,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 6717–6726, Nov. 2017, doi: 10.1007/s11664-017-5689-0.
- [4] A. Shukla, R. N. P. Choudhary, and A. K. Thakur, “Thermal, structural and complex impedance analysis of Mn⁴⁺ modified BaTiO₃ electroceramic,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 11, pp. 1401–1407, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.jpcs.2009.08.015.
- [5] S. Idrissi, O. Mounkachi, L. Bahmad, and A. Benyoussef, “Study of the electronic and opto-electronic properties of the perovskite KPbBr₃ by DFT and TDDFT methods,” *Comput. Condens. Matter*, p. e00617, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cocom.2021.e00617.
- [6] M. A. Bousahla *et al.*, “DFT study on the crystal structure, optoelectronic, and thermoelectric properties of lead-free inorganic A₂PdBr₆ (A = K, Rb, and Cs) perovskites,” *Mater. Today Commun.*, vol. 30, p. 103061, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.103061.
- [7] R. J. D. Tilley, *Perovskites Structure–Property Relationships*, 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd (2016).
- [8] R. M. Hazen, S. S. American, and N. June, “Perovskites gives rise to materials that have a wide array of electrical properties,” *Sci. Am.*, vol. 258, no. 6, pp. 74–81, 1988, doi: 10.2307/24989124.
- [9] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, “Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 57, pp. 725–738, 2001.
- [10] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier, “B-cation arrangements in double perovskites,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 22, no. 3,

- pp. 197–233, 1993, doi: 10.1016/0079-6786(93)90004-B.
- [11] A. M. Glazer, “Simple ways of determining perovskite structures,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 31, no. 6, pp. 756–762, 1975, doi: 10.1107/S0567739475001635.
- [12] G. King and P. M. Woodward, “Cation ordering in perovskites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, pp. 5785–5796, 2010, doi: 10.1039/b926757c.
- [13] T. A. Kaplan and S. D. Mahanti, *Physics of Manganites*, 4th ed. New York: Springer US, 2013. doi: 10.1007/b114807.
- [14] S. Dong and J.-M. Liu, “Recent Progress of Multiferroic Perovskite Manganites,” vol. 26, no. 9, pp. 1–26, 2012, doi: 10.1142/S0217984912300049.
- [15] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, “Multiferroicity: The coupling between magnetic and polarization orders,” *Adv. Phys.*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009, doi: 10.1080/00018730902920554.
- [16] L. Fuentes, “Magnetic-Coupling Properties in Polycrystals,” *Textures Microstruct.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 167–189, 1998, doi: 10.1155/tsm.30.167.
- [17] IUCr, *International Tables for Crystallography*, vol. A. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006. doi: 10.1107/97809553602060000100.
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 7th ed. Willey & Song, 1996.
- [19] L. Fuentes-Cobas, A. Muñoz-Romero, M. Montero-Cabrera, L. Fuentes-Montero, and M. Fuentes-Montero, “Predicting the Coupling Properties of Axially-Textured Materials,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 11, pp. 4967–4984, Oct. 2013, doi: 10.3390/ma6114967.
- [20] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, Feb. 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [21] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/b100503.
- [22] J. A. Cardona Vasquez, “Producción y Caracterización de Nuevos Materiales Multiferróicos de la Familia $RMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($R = Ho, Dy, Gd$),” 2014.
- [23] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511781599.
- [24] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*, 5th ed. 2015.
- [25] S. Burbano De Ercilla, E. Burbano García, and C. García Muñoz, *Física General*. Madrid: Editorial Tébar, S.L., 2003.

- [26] S.-J. Cho, M.-J. Uddin, and P. Alaboina, "Chapter three - Review of Nanotechnology for Cathode Materials in Batteries," 2017. doi: 10.1016/B978-0-323-42977-1/00003-0.
- [27] E. S. Thian and S. M. Best, "Si-substituted hydroxyapatite," in *Bioceramics and their Clinical Applications*, Elsevier Inc., 2008, pp. 424–437. doi: 10.1533/9781845694227.2.424.
- [28] S. Pathreker, S. Reed, P. Chando, and I. D. Hosein, "A study of calcium ion intercalation in perovskite calcium manganese oxide," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 874, p. 114453, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114453.
- [29] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Second Edition. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-09579-0.
- [30] A. M. Shuvaev, A. A. Mukhin, and A. Pimenov, "Magnetic and magnetoelectric excitations in multiferroic manganites," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 11, 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/11/113201.
- [31] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, and R. Caudillo, "Hexagonal versus perovskite phase of manganite RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 1, pp. 1–7, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.014422.
- [32] R. Choithrani, M. N. Rao, S. L. Chaplot, N. K. Gaur, and R. K. Singh, "Structural and phonon dynamical properties of perovskite manganites: $(\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho})\text{MnO}_3$," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 12, pp. 1627–1635, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.01.026.
- [33] O. Peña, M. Bahout, Y. Ma, D. Gutiérrez, P. Durán, and C. Moure, "Interacting networks and spin reversal in $(\text{RE}, \text{Ca})\text{MnO}_3$," in *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Aug. 2004, vol. 408–410, no. 1–4, pp. 641–642. doi: 10.1016/j.physc.2004.03.091.
- [34] M. Mouallem-Bahout, O. Peña, D. Gutierrez, P. Duran, C. Moure, and P. Burlet, "Peculiar magnetic properties of $(\text{Dy}, \text{Ca})\text{MnO}_3$." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssc
- [35] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, and G. Nénert, "The HighScore suite," *Powder Diffr.*, vol. 29, no. S2, pp. S13–S18, Dec. 2014, doi: 10.1017/S0885715614000840.
- [36] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, "SPuDS Users Guide," 2020. [Online]. Available: <https://www.unf.edu/~michael.lufaso/spuds/manual.pdf>
- [37] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los

- Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748*. 2004.
- [38] B. H. Toby, “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, Apr. 2001, doi: 10.1107/S0021889801002242.
- [39] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [40] Quantum Design, *Physical Property Measurement System, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User’s Manual, A-2.*, vol. Part No. 1096-100. 2004.
- [41] S. Foner, “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959, doi: 10.1063/1.1716679.
- [42] E. M. Giroto and I. A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente,” *Rev. Química Nov.*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [43] S. Gates-Rector and T. Blanton, “The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database,” *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 352–360, Dec. 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [44] S. Gražulis *et al.*, “Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration,” *Nucleic Acids Res.*, vol. 40, no. D1, pp. D420–D427, Jan. 2012, doi: 10.1093/nar/gkr900.
- [45] A. Vaitkus, A. Merkys, and S. Gražulis, “Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 54, no. 2, pp. 661–672, Apr. 2021, doi: 10.1107/S1600576720016532.
- [46] J. Hu and H. Qin, “Magnetoimpedance effect at various temperatures for manganite $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}$,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 304–306, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00123-5.
- [47] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [48] G. Blaise, “Charge localization and transport in disordered dielectric materials,” *J. Electrostat.*, vol. 50, no. 2, pp. 69–89, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0304-3886(00)00027-9.
- [49] Yet-Ming Chiang, Dunbar P. Birnie, and W. David Kingery, *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*, vol. 34. 1996. doi: 10.5860/CHOICE.34-1566.
- [50] P. Lakhani, M. Unadkat, P. Solanki, J. H. Markana, M. Ranjan, and B. Kataria, “Structural, electrical transport and optical properties of doped $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ceramics,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, 2021, doi:

- 10.1016/j.bsecv.2021.07.003.
- [51] J. J. Sprague and H. L. Tuller, "Mixed ionic and electronic conduction in Mn/Mo doped gadolinium titanate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6–7, pp. 803–806, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00319-7.
- [52] V. Kharton *et al.*, "Oxygen ionic conductivity of Ti-containing strontium ferrite," *Solid State Ionics*, vol. 133, no. 1–2, pp. 57–65, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00738-4.
- [53] M. Bourguiba, Z. Raddaoui, A. Dhahri, M. Chafra, J. Dhahri, and M. A. Garcia, "Investigation of the conduction mechanism, high dielectric constant, and non-Debye-type relaxor in La_{0.67}Ba_{0.25}Ca_{0.08}MnO₃ manganite," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 14, pp. 11810–11818, Jul. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03733-9.
- [54] L. Singh, I. W. Kim, B. Cheol Sin, A. Ullah, S. Kook Woo, and Y. Lee, "Study of dielectric, AC-impedance, modulus properties of 0.5Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃·0.5CaCu₃Ti₄O₁₂ nano-composite synthesized by a modified solid state method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 386–396, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.025.
- [55] C. Ge *et al.*, "Metal-Insulator Transition Induced by Oxygen Vacancies from Electrochemical Reaction in Ionic Liquid-Gated Manganite Films," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 17, p. 1500407, Nov. 2015, doi: 10.1002/admi.201500407.
- [56] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, "Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites," *Science (80-.)*, vol. 285, no. 5433, pp. 1540–1542, Sep. 1999, doi: 10.1126/science.285.5433.1540.
- [57] T. Z. Ward, Z. Gai, X. Y. Xu, H. W. Guo, L. F. Yin, and J. Shen, "Tuning the Metal-Insulator Transition in Manganite Films through Surface Exchange Coupling with Magnetic Nanodots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 15, p. 157207, Apr. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.157207.
- [58] A. Ben Jazia Kharrat, K. Khirouni, and W. Boujelben, "Structural, magnetic, magnetocaloric and impedance spectroscopy analysis of Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ manganite prepared by modified solid-state route," *Phys. Lett. A*, vol. 382, no. 48, pp. 3435–3448, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.physleta.2018.10.010.
- [59] S. V. Zubkov, I. A. Parinov, and Y. A. Kuprina, "The Structural and Dielectric Properties of Bi_{3-x}Nd_xTi_{1.5}W_{0.5}O₉ (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0)," *Electronics*, vol. 11, no. 2, p. 277, Jan. 2022, doi: 10.3390/electronics11020277.