

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Posgrados

**Propiedades magnéticas del CaV_2O_4
dopado con iones no magnéticos Sc^{3+}**

**Tesis en torno a una hipótesis o problema
de investigación y su contrastación**

Edwin Marcelo Vásconez López

**Dario Niebieskikwiat, Ph.D.
Director de Trabajo de Titulación**

**Silvana Guitarra, Ph.D.
Codirectora de Trabajo de Titulación**

Trabajo de titulación de posgrado presentado como requisito
para la obtención del título de Magister en Física

Quito, 18 de diciembre de 2023

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO
USFQ**

COLEGIO DE POSGRADOS

HOJA DE APROBACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

**Estudio de las propiedades magnéticas del sistema CaV_2O_4
dopado con Sc**

Edwin Marcelo Vásconez López

Nombre del Director del Programa: Dario Niebieskikwiat

Título académico: Doctor en Física

Director del programa de: Maestría en Física

Nombre del Decano del Colegio Académico: Eduardo Alba

Título académico: Doctor en Ciencias Matemáticas

Decano del Colegio: Colegio de Ciencias e Ingeniería

Nombre del Decano del Colegio de Posgrados: Hugo Burgos Yáñez

Título académico: Doctorado en Estudios de Medios

Quito, 18 de diciembre de 2023

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombre del Estudiante: Edwin Marcelo Vásquez López

Código del Estudiante: 325189

C.I.: 1804855631

Lugar y Fecha: Quito, 18 de diciembre de 2023

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following graduation project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

A mi familia.

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a Darío Niebieskikwiat, quien supervisó este trabajo y fue una constante fuente de ideas, inspiración y experiencia práctica. Mi agradecimiento también para Silvana Guitarra, mi codirectora de tesis, por su guía y su esmero invaluable.

Mi agradecimiento a Christian Luciani por su incansable labor y ayuda en los laboratorios. A Pedro Ducos por su atención constante al proceso práctico realizado.

Alejandro y Christian, mis compañeros de laboratorio, muchas gracias por estar ahí viviendo y disfrutando todas las vicisitudes que el trabajo experimental trae consigo.

Muchas gracias a todas las personas que conocí en esta etapa de mi vida en la Universidad San Francisco de Quito, profesores, estudiantes de pregrado, posgrado.

A mis amigos, Mikaela, Los de la 27 y el Paolo, muchas gracias por el aguante.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, quienes estuvieron en las buenas y en las malas. Gracias por el apoyo, los ánimos y la comida de los fines de semana. Mención especial a mi hermana por siempre brindarme las palabras justas y adecuadas.

Gracias totales.

Resumen

El vanadato de calcio, CaV_2O_4 , ha sido fuente de diversos estudios realizados para describir la física fundamental y las inusuales propiedades de este sistema de baja dimensionalidad con frustración de espín. En este trabajo se estudian las propiedades estructurales y magnéticas del sistema CaV_2O_4 dopado con Sc: $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$. Los patrones de difracción de rayos X confirman la formación de la fase principal de CaV_2O_4 , donde los iones dopantes de Sc entran en el sistema reemplazando al V (y no al Ca). Se comprueba la presencia de Sc a partir de la comparación de las características estructurales de las muestras estudiadas con los compuestos puros, CaV_2O_4 y CaSc_2O_4 . Las mediciones de la susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras dopadas se modelan utilizando una combinación lineal del comportamiento magnético de la muestra de control ($x = 0$) más impurezas paramagnéticas que dependen del porcentaje de dopaje. Dado que el Sc^{3+} tiene espín cero, su contribución a la magnetización se interpreta mediante un modelo fenomenológico de dos espines efectivos alineados de forma antiparalela. El primero de estos espines es asociado a la matriz antiferromagnética del compuesto base, mientras que el segundo espín sería el responsable de la señal paramagnética al aplicar un campo magnético externo. Los parámetros encontrados al realizar el ajuste de las curvas de susceptibilidad usando este modelo muestran que el número de espines efectivos paramagnéticos es proporcional al dopaje de Sc, pero la susceptibilidad de Curie-Weiss es menor a la esperada en un factor 2. Este resultado se interpreta como evidencia de las interacciones presentes en el sistema, donde el campo externo compite contra el acoplamiento interno entre los dos espines efectivos del sitio del Sc.

Abstract

Calcium vanadate, CaV_2O_4 , has been the subject of various studies aimed at describing the fundamental physics and unusual properties of this low-dimensional system with spin frustration. In this work, the structural and magnetic properties of the CaV_2O_4 system doped with Sc are studied: $\text{CaV}_2(1-x)\text{Sc}_x\text{O}_4$. X-ray diffraction patterns confirm the formation of the main phase of CaV_2O_4 , where Sc dopant ions enter the system, replacing V (and not Ca). The presence of Sc is confirmed by comparing the structural characteristics of the samples studied with pure compounds, CaV_2O_4 and CaSc_2O_4 . Magnetic susceptibility measurements versus temperature of the doped samples are modeled using a linear combination of the magnetic behavior of the control sample ($x = 0$) plus paramagnetic impurities that depend on the doping percentage. Since Sc^{3+} has zero spin, its contribution to magnetization is interpreted through a phenomenological model of two effectively aligned antiparallel spins. The first of these spins is associated with the antiferromagnetic matrix of the base compound, while the second spin is responsible for the paramagnetic signal when applying an external magnetic field. The parameters found when fitting the susceptibility curves using this model show that the number of effective paramagnetic spins is proportional to the Sc doping, but the Curie-Weiss susceptibility is lower than expected by a factor of 2. This result is interpreted as evidence of interactions present in the system, where the external field competes against the internal coupling between the two effective spins at the Sc site.

Índice general

Resumen	7
Abstract	8
1. Introducción	15
1.1. Motivación del trabajo	15
1.2. Estructura electrónica	17
1.2.1. Vanadio	17
1.2.2. Escandio	18
1.3. Campo Cristalino	19
1.4. Efecto Jahn-Teller	20
1.5. Magnetización y campo	21
1.6. Interacciones de intercambio	23
1.6.1. Tipos de Intercambio	25
1.7. CaV_2O_4 Comportamiento Magnético	26
1.8. Paramagnetismo Curie-Weiss	27
2. Detalles Experimentales	29
2.1. Preparación y caracterización de la muestra	29
2.1.1. Sinterización de CSVO siguiendo el proceso a (CSVO_a)	30
2.1.2. Sinterización de CSVO siguiendo el proceso b (CSVO_b)	31
2.1.3. Sinterización de CVO_Sc	32
2.2. Instrumentación	34

	10
2.2.1. Difracción de Rayos X	34
2.2.2. Mediciones Magnéticas	38
3. Resultados	39
3.1. Difracción de Rayos X (XRD)	39
3.1.1. CSVO_a y CSVO_b	39
3.1.2. CVO_Sc	45
3.2. Comportamiento Magnético	54
4. Conclusiones	62
Bibliografía	64
Anexos	68
A. Cálculos estequiométricos	69
A.1. Muestras CSVO	69
A.2. Muestras CVO_Sc	70
B. Resultados de la difracción de rayos X	72
B.1. Muestras CSVO_a	72
B.2. Muestras CSVO_b	74

Índice de figuras

1.1.	Estructura cristalina de CaV_2O_4	16
1.2.	Octaedro regular: poliedro de coordinación para V^{2+} , V^{3+} y V^{4+}	18
1.3.	Orbitales $3d$ con simetría e_g y t_{2g}	19
1.4.	Campo Cristalino en una configuración octaédrica	20
1.5.	Efectos en el orbitales d debido al Campo Cristalino y al efecto Jahn Teller	21
1.6.	Estructura ortorrómbica a altas temperaturas y monoclinica a bajas tem- peraturas del sistema CaV_2O_4	27
2.1.	Proceso a de calcinación para las muestras	30
2.2.	Proceso b de calcinación para las muestras	32
2.3.	Proceso de calcinación para las muestras CVO_Sc	33
2.4.	Esquema del Difractómetro de Rayos X con geometría tipo Bragg-Brentano	34
2.5.	Esquema de la Ley de Bragg	35
3.1.	Patrones de difracción para las muestras de control de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	40
3.2.	Patrones de difracción para las muestras dopadas de los experimentos CSc- VO_a y CScVO_b después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	41
3.3.	Patrones de difracción para las muestras de control de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico altas temperaturas .	42
3.4.	Patrones de difracción para las muestras dopadas de los experimentos CS- VO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico altas temperaturas . . .	43

3.5. Fracción de masa porcentual en función de la concentración de dopante para las muestras (a) CSVO_a y (b) CSVO_b	45
3.6. Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	46
3.7. Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc después del tratamiento térmico a altas temperaturas	47
3.8. (a) Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc resultantes. (b) Picos principales de las muestras CVO_Sc resultantes.	48
3.9. Difractogramas de las muestras CVO_Sc ajustadas con el método de Rietveld	49
3.10. Extrapolación lineal de los parámetros de red y el volumen de la celda primitiva de las muestras CVO_Sc encontrados después del refinamiento.	51
3.11. Estructuras atómicas de (a) CVO_Sc con $x=0$ y (b) CaSc_2O_4	52
3.12. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las muestras CVO-Sc medida con un campo aplicado de 500 Oe	54
3.13. Interpretación del modelo matemático propuesto para caracterizar las impurezas paramagnéticas.	57
3.14. Ajuste polinomial de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra de control	58
3.15. Ajuste de las mediciones de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras CVO_Sc dopadas utilizando la ley Curie-Weiss	59
3.16. Parámetro b en función de la concentración de dopante	60
B.1. Patrones de difracción para las muestras $0.0 \leq x \leq 0.07$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	72
B.2. Patrones de difracción para las muestras $0.10 \leq x \leq 0.25$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	73
B.3. Patrones de difracción para las muestras $0.0 \leq x \leq 0.07$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a altas temperaturas	73
B.4. Patrones de difracción para las muestras $0.10 \leq x \leq 0.25$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a altas temperaturas	74

B.5. Patrones de difracción para las muestras $0.0 \leq x \leq 0.09$ del experimento CScVO-2 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas	74
B.6. Patrones de difracción para las muestras $0.0 \leq x \leq 0.09$ del experimento CScVO-2 después del tratamiento térmico a altas temperaturas	75

Índice de tablas

3.1. Parámetros de red, fracciones de masa de CSVO y V_2O_3 , χ^2 y R_{wp} de las muestras finales de CSVO_a y CSVO_b	44
3.2. Parámetros de red, volumen de celda unitaria, χ^2 y R_{wp} de las muestras CVO_Sc resultantes	50
3.3. Distancias promedio vanadio-oxígeno y vanadio-vanadio de las muestras CVO_Sc	53
3.4. Parámetros de ajuste encontrados para la curva de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras CVO_Sc dopadas	59
A.1. Masa de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CSVO.	70
A.2. Masa de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CVO_Sc.	71

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación del trabajo

El vanadato de calcio, CaV_2O_4 , ha sido fuente de diversos estudios teóricos y experimentales realizados para describir la física fundamental y las inusuales propiedades eléctricas y magnéticas de este sistema de baja dimensionalidad con frustración de espín [1, 2, 3]. El CaV_2O_4 cristaliza en una estructura ortorrómbica tipo ferrita de calcio, CaFe_2O_4 , a temperatura ambiente, en la cual los iones V^{3+} están localizados dentro de octaedros de O_6 que comparten bordes formando cadenas dobles de V^{3+} en forma de zig-zag, con los iones de Ca situados en túneles fuera de los octaedros [2, 3, 4, 5], tal como se esquematiza en la figura 1.1. Desde el punto de vista magnético, esta geometría zig-zag resulta en una cadena de espín $\mathbf{S} = 1$ con interacciones antiferromagnéticas entre primeros y segundos vecinos cercanos [6]. A baja temperatura (menor a ~ 140 K) el sistema pasa a un estado base no frustrado $\mathbf{S} = 1$ antiferromagnético de escalera de espín debido a distorsiones monoclinicas que modifican la ocupación orbital [5, 7]. En este sentido, el CaV_2O_4 es un sistema con orden de largo alcance altamente correlacionado, donde los dopantes que generan desorden dentro del sistema tienen efectos importantes debido a la baja dimensionalidad [3].

En la literatura existen sistemas de CaV_2O_4 dopados con sodio y con itrio resultando en $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$ y $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$. En el $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$ se reemplaza Ca con Na

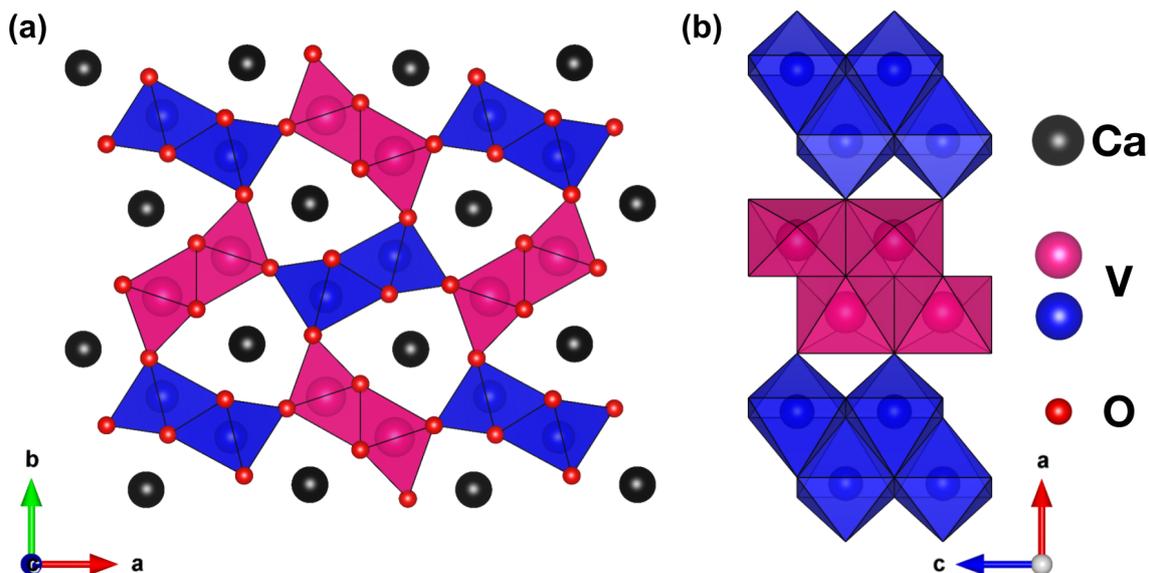


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina de CaV_2O_4 a lo largo del eje c y (b) las cadenas dobles en zig-zag con los átomos V en coordinación octaédrica que comparte los bordes y las esquinas por el oxígeno.

para añadir huecos a las bandas de V . Los autores encontraron que existe conductividad metálica a lo largo de las cadenas zig-zag de V [8]. Con respecto a las propiedades magnéticas observaron un estado antiferromagnético de electrones itinerantes [9].

En el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ se buscó reemplazar el Ca con Y para incluir electrones en el sistema. Como resultado se encontró que se segregó una impureza $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{VO}_3$, al mismo tiempo que se generaron vacancias de V en la estructura principal $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ que cortan las cadenas de zig-zag [3]. En el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ se determinó un transporte de carga quasi-unidimensional que sigue la conducción por *variable range hopping*, mientras que el sistema no dopado, CaV_2O_4 , sigue la ley de Mott [3]. Dentro de las propiedades magnéticas de $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ cabe destacar que a temperaturas bajas (< 96 K) aparece el efecto de *exchange bias* que es evidencia de la interacción de intercambio entre dominios antiferromagnéticos y ferromagnéticos, mientras que a temperatura alta (> 220 K) la susceptibilidad es completamente reversible. Esto sugiere que el sistema dopado posee interacciones magnéticas débilmente frustradas [3].

En la literatura el dopaje con escandio se ha estudiado en sistemas similares al CaV_2O_4 . Por ejemplo, en la estabilización de estructuras tipo perovskita cúbica como el $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, utilizadas para la construcción de pilas de combustible de óxido sólido,

se utiliza el dopaje de Sc^{3+} para estabilizar el ión de cobalto y restringir la pérdida de oxígeno de la red, mejorando así la conductividad iónica del oxígeno y la estabilidad estructural y química del sistema [10, 11, 12]. En sistemas tipo ferrita de calcio como LiMn_2O_4 , utilizado como cátodo en baterías de iones de litio, el dopaje con Sc decrece los parámetros de red debido a cambios producidos entre las distancias interatómicas y mejora la estabilidad del compuesto principal [13]. En sistemas hexagonales tipo YFeO_3 , donde su estructura permanece metaestable en condiciones convencionales se utiliza el dopaje con Sc para estabilizar el compuesto y en consecuencia analizar las propiedades magnéticas de este sistema multiferroico [14]. En estructuras ortorrómbicas con grupo espacial Pbnm, como SrHfO_3 , el dopaje con Sc mejora el crecimiento del grano y la sinterización, lo que da como resultado una mayor densidad de la cerámica y un aumento de la conductividad iónica relacionado al aumento de dopante [15].

En este trabajo se estudia el cambio de las propiedades estructurales y magnéticas del sistema CaV_2O_4 dopado con Sc. Debido a la quasi-unidimensionalidad y alta correlación del CaV_2O_4 se utiliza concentraciones bajas de Sc. Se escogió el Sc porque comparte características similares con el Ca y el V, como su radio iónico y valencia. En razón a esto se realizaron tres procesos diferentes para preparar las muestras de los compuestos nominalmente descritos como $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (CSVO) y $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$ (CVO-Sc) para distintas concentraciones x .

1.2. Estructura electrónica

1.2.1. Vanadio

El vanadato de calcio, CaV_2O_4 , y los sistemas dopados le deben sus propiedades físicas a los electrones de vanadio. El vanadio tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^34s^2$, con estados de oxidación 5+, 4+, 3+, 2+. En los compuestos estudiados en este trabajo el vanadio presenta valencia 3+. De acuerdo a las leyes de Hund los electrones no apareados de la capa $3d^2$ poseen momento angular orbital total $\mathbf{L} = 3$, momento angular de espín total $\mathbf{S} = 1$ y momento angular total $\mathbf{J} = 2$ que dan lugar a un momento magnético [16].

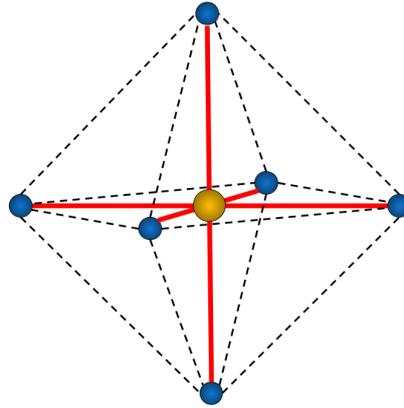


Figura 1.2: Octaedro regular: poliedro de coordinación para V^{2+} , V^{3+} y V^{4+} .

El vanadio dentro de los compuestos analizados forma enlaces V–O. Al combinarse con otros elementos, el vanadio adopta diferentes geometrías debido a sus múltiples estados de oxidación. Estas geometrías se conocen como poliedros de coordinación, que son disposiciones geométricas entre los aniones y cationes de un material y dependen de la estructura electrónica de los átomos [17]. El poliedro de coordinación para los sistemas a estudiarse es un octaedro como se muestra en la figura 1.2.

1.2.2. Escandio

El escandio es un elemento de tierras raras del grupo 3 de la tabla periódica. La configuración electrónica del escandio es $[Ar]3d^14s^2$ y tiene estados de oxidación +1, +2, +3. En los sistemas estudiados el Sc actúa con valencia 3+. Este ión presenta características similares tanto con el Ca^{2+} y V^{3+} , que se pueden evidenciar en su posición dentro de la tabla periódica. La configuración electrónica de Sc^{3+} es $[Ar]3d^0$, lo que nos indica que no tiene electrones apareados en su capa más externa.

El catión Sc^{3+} tiene números de coordinación 6 y 8, con radios iónicos 0.745 Å y 0.87 Å, respectivamente. En el caso del Ca, en CaV_2O_4 , tiene número de coordinación 8 con un radio iónico 1.12 Å, mientras que el V tiene número de coordinación 6 con un radio iónico 0.64 Å [18]. Por ende en principio se podría dopar al sistema CaV_2O_4 con Sc tanto en el sitio del Ca como en el sitio del V.

1.3. Campo Cristalino

El campo cristalino hace referencia al campo eléctrico estático generado por la distribución de carga alrededor de una red cristalina, que afecta los orbitales electrónicos de los complejos de coordinación de metales de transición [19]. En el CaV_2O_4 , el V^{3+} experimenta este campo eléctrico debido a que está ubicado dentro de un octaedro de oxígenos donde los iones O^{2-} ejercen repulsión Coulombiana sobre los electrones en los orbitales d . Debido a esto se produce un desdoblamiento de los orbitales que estarían degenerados en el ión V^{3+} libre.

Para entender qué pasa con los electrones en los orbitales d hay que tener en cuenta que se dividen en dos grupos, e_g y t_{2g} . El primero comprende dos orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , mientras que el segundo involucra tres orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (ver figura 1.3).

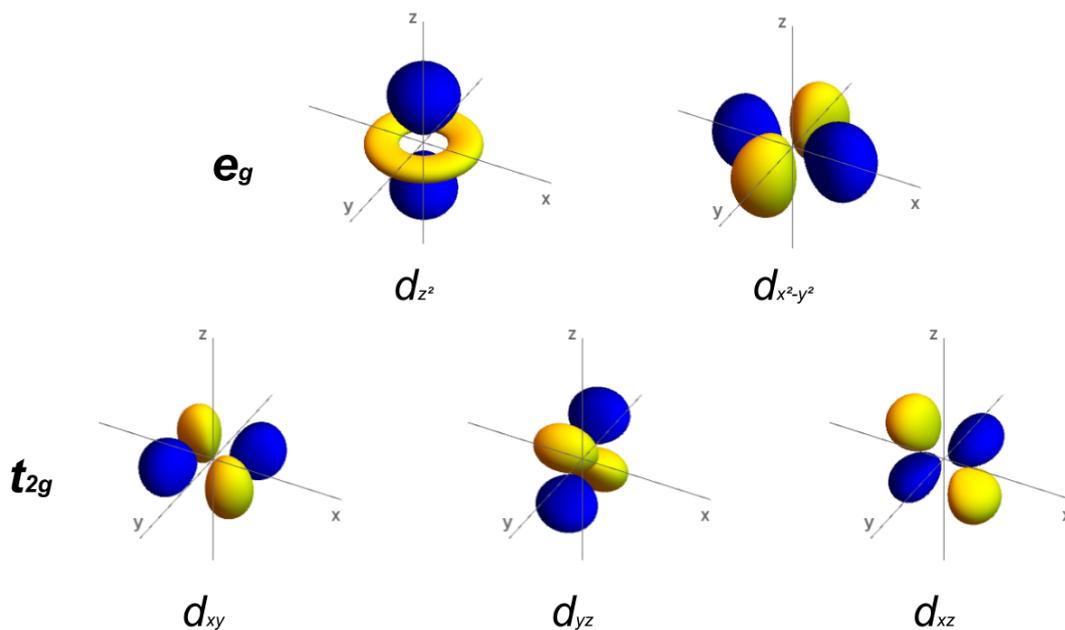


Figura 1.3: Orbitales $3d$ con simetría e_g y t_{2g} .

Cuando se considera el ión de vanadio en su estado libre, sus orbitales $3d$ tienen la misma energía, lo que permite que los electrones se ubiquen en cualquiera de ellos. Si colocamos un vanadio dentro de un octaedro de oxígenos la interacción electrostática entre orbitales aniónicos del O^{2-} y orbitales catiónicos del V^{3+} provoca un aumento en la energía de los orbitales e_g [20, 21]. Por el contrario los orbitales t_{2g} disminuyen su

energía. En consecuencia los cinco orbitales d , en un inicio degenerados, experimentan una descomposición en dos niveles distintos, los cuales están separados por una diferencia de energía conocida como gap de campo cristalino (Δ_{CC}), esquematizado en la figura 1.4.

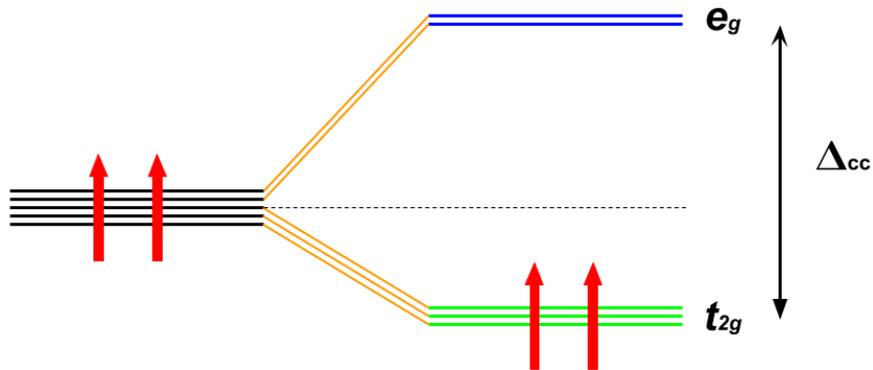


Figura 1.4: Campo Cristalino en una configuración octaédrica [20]. Δ_{CC} gap del campo cristalino.

Es relevante destacar que, en el caso del vanadio encerrado en el octaedro de oxígenos, la regla de Hund ya no se cumple para determinar el momento angular orbital \mathbf{L} . Esto se debe al fenómeno conocido como *quenching* orbital, o congelamiento del momento angular, donde el momento angular se cancela ($\mathbf{L} = 0$), quedando únicamente la contribución del espín ($\mathbf{J} = \mathbf{S}$) [20]. La evidencia experimental respalda esta afirmación, y es de gran importancia al considerar las interacciones de momentos magnéticos.

1.4. Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller es un fenómeno que ocurre en moléculas o complejos geométricos con niveles de energía degenerados, donde se produce una distorsión de la simetría del sistema para reducir la energía y remover la degeneración [22]. No obstante, para que el efecto Jahn-Teller ocurra, es necesario que la disminución de energía causada por el desdoblamiento de los niveles sea mayor que el aumento de energía debido a la distorsión elástica de la red [23]. En otras palabras, el sistema solo experimentará el efecto Jahn-Teller si la ganancia neta de energía al remover la degeneración de los niveles orbitales supera la energía elástica asociada a la distorsión de la red.

Para el CaV_2O_4 el efecto Jahn-Teller actúa comprimiendo el octaedro de oxígenos a lo largo del eje z , lo que produce que los niveles d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} aumenten su energía. Esto genera que electrones que conforman el sistema se ubiquen uno en el nivel de menor energía d_{xy} y otro ocupe a la vez los orbitales aún degenerados d_{xz} y d_{yz} . En la figura 1.5, se muestra el cambio de los orbitales d en el sistema CaV_2O_4 debido a los efectos del campo cristalino y las distorsiones Jahn-Teller.

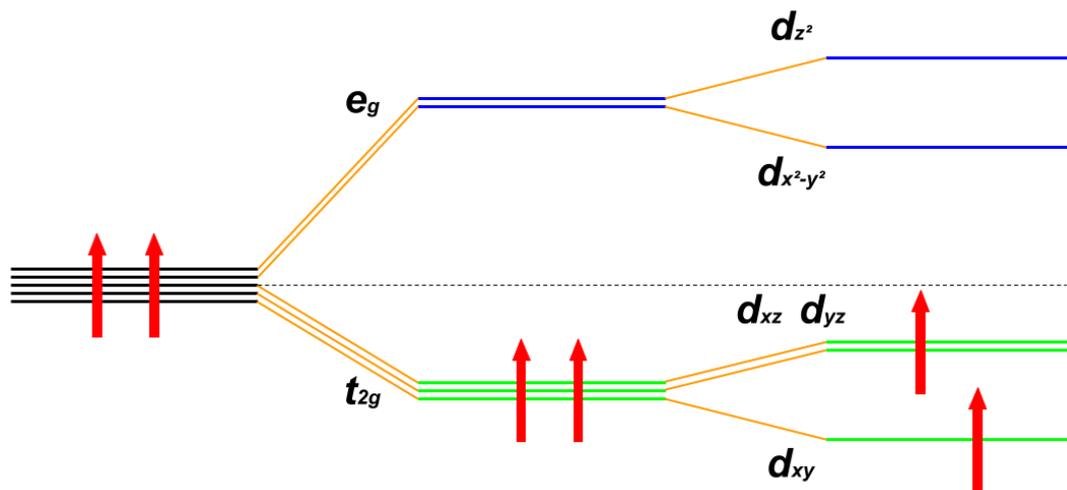


Figura 1.5: Efectos en los orbitales d del ión V^{3+} debido al Campo Cristalino y a las distorsiones Jahn-Teller.

1.5. Magnetización y campo

Para poder describir las propiedades magnéticas de los compuestos estudiados es importante revisar los conceptos detrás del comportamiento magnético de los sólidos. Un material magnético consiste de una gran cantidad de átomos con momentos magnéticos. La magnetización M se define como el momento magnético por unidad de volumen. Los campos magnéticos B y H se pueden describir como campos vectoriales que están relacionados de manera lineal, donde

$$B = \mu_0 H \quad (1.1)$$

μ_0 es la permeabilidad en el vacío. Sin embargo, en un material magnético, la relación entre B y H es más compleja, y los dos campos vectoriales pueden diferir significativamente en magnitud y dirección [20]. La relación vectorial general es

$$B = \mu_0(H + M), \quad (1.2)$$

donde M es la magnetización por unidad de volumen.

En el caso especial en el que la magnetización está linealmente relacionada con el campo magnético H , el material se llama material lineal, y se representa mediante la ecuación [24]

$$M = \chi H, \quad (1.3)$$

donde χ representa la susceptibilidad magnética. Esta última expresión servirá para presentar los datos de magnetización obtenidos en términos de la susceptibilidad molar descrita de la siguiente forma [24]

$$\chi_{\text{mol}}[\text{emu mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}] = \frac{M[\text{emu}]}{H[\text{Oe}]} \frac{M_m[\text{g mol}^{-1}]}{m[\text{g}]} \quad (1.4)$$

donde M_m denota la masa molar y m la masa de la muestra (entre corchetes se muestran las unidades).

La susceptibilidad magnética es una propiedad inherente a la materia y nos permite conocer el tipo de magnetismo de cualquier sustancia. A continuación se enlistan los tipos de magnetismo que pueden presentar los sólidos.

- **Diamagnetismo**, se manifiesta en todos los materiales y se refiere a la tendencia de un material a oponer su magnetización a un campo magnético aplicado, resultando así repelido por dicho campo magnético. A pesar de su presencia universal, el comportamiento diamagnético es tan pequeño que solo se observa en materiales puramente diamagnéticos. En un material diamagnético, no hay electrones desapareados, lo que implica que los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones no pueden generar ningún efecto a gran escala [25].

- **Paramagnetismo:** hay electrones desapareados en el material, es decir, orbitales atómicos que contienen exactamente un electrón. Mientras que los electrones apareados, debido al principio de exclusión de Pauli, tienen sus espines apuntando en direcciones opuestas, lo que hace que sus campos magnéticos se anulen entre sí, un electrón desapareado tiene la libertad de alinear su momento magnético en cualquier dirección. Cuando se aplica un campo magnético externo, estos momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección que el campo aplicado [25].

- **Ferromagnetismo** al igual que una sustancia paramagnética, tiene electrones desapareados. Sin embargo, además de la tendencia del momento magnético intrínseco de los electrones a ser paralelo a un campo aplicado, en estos materiales también existe una tendencia para que estos momentos magnéticos se orienten paralelamente entre sí para mantener un estado de menor energía. Por lo tanto, incluso en ausencia de un campo aplicado, los momentos magnéticos de los electrones en el material se alinean espontáneamente en paralelo entre sí [20].

- **Antiferromagnetismo**, a diferencia de un ferromagneto, los electrones de valencia vecinos tienden a alinear sus momentos magnéticos intrínsecos en direcciones opuestas. De manera simplificada, cuando los átomos se organizan de tal manera que cada vecino esté en una disposición antiparalela, se forma un compuesto antiferromagnético. El momento magnético neto es cero debido a que los momentos opuestos de los vecinos adyacentes se anulan mutuamente, lo que implica que no se genera un momento magnético neto [20].

1.6. Interacciones de intercambio

Las interacciones de intercambio son resultado de las interacciones electrostáticas que ocurren entre cargas del mismo signo. Cuando estas cargas están próximas entre sí, se requiere energía para mantenerlas juntas, pero al separarse se produce un ahorro de energía [20]. Cuando dos iones, como los de vanadio en este caso, se acercan, sus momentos magnéticos se entrelazan y generan estados ordenados, lo cual se conoce como interac-

ciones de intercambio. Este acoplamiento, que tiene una naturaleza cuántica, se origina a través de la combinación de la interacción electrostática y el principio de exclusión de Pauli [26].

Para entender las interacciones de intercambio a continuación se describe un modelo simple formado por dos electrones. La función de onda total conjunta, Ψ , abarca tanto las coordenadas espaciales como las de espín de estas partículas, cumpliendo el principio de Exclusión de Pauli al ser antisimétrica ante el intercambio de electrones. Suponiendo que no hay interacciones de espín entre los electrones y la ausencia de un campo magnético externo, la función de onda total se puede expresar como el producto de dos funciones: una que representa la dependencia espacial, $\psi_{espacial}$, y otra que tiene en cuenta el espín, $\chi_{espín}$ [27],

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_{espacial}\chi_{espín}. \quad (1.5)$$

La función de espín total del sistema se encuentra determinada por las funciones de espín individuales $\chi_{\uparrow}(1)$, $\chi_{\downarrow}(1)$, $\chi_{\uparrow}(2)$, y $\chi_{\downarrow}(2)$ el subíndice indica su espín y el número entre paréntesis hace referencia al electrón. El espín total \mathbf{S} puede adoptar dos valores posibles, $\mathbf{S} = 1$ y $\mathbf{S} = 0$, con proyecciones sobre el eje z de -1, 0 o 1 en el caso del triplete χ_T , y una proyección de 0 en el caso del singlete, χ_S [20, 27].

Las energías de los estados singlete y triplete se pueden escribir como E_S y E_T , respectivamente y ser utilizadas para definir un Hamiltoniano efectivo de la forma [20]

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (1.6)$$

el primer término de la ecuación previa se lo puede considerar como una constante de energía, pero el segundo término, que es dependiente del espín, lo podríamos reescribir en términos de J , una constante de intercambio, definida como

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d^3r_1d^3r_2, \quad (1.7)$$

siendo $\psi_a^*(\mathbf{r}_1)$ el estado del primer electrón y $\psi_b^*(\mathbf{r}_2)$ del segundo. De aquí que el termino

dependiente de espín del Hamiltoniano efectivo pueda escribirse como [28]

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{espín}} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.8)$$

A partir de la ecuación 1.8 se puede deducir que si $J > 0$ el valor $E_S > E_T$. Por lo que el estado triplete es el de menor energía y los espines se encuentran alineados paralelamente, lo que se entiende como un ordenamiento ferromagnético. En el caso opuesto, donde $J < 0$ entonces $E_S < E_T$. El estado principal es singlete y los espines estarán acomodados de forma antiparalela, siendo esto un ordenamiento antiferromagnético [20].

1.6.1. Tipos de Intercambio

Intercambio Directo

El intercambio directo ocurre cuando las funciones de onda de los electrones en átomos magnéticos vecinos se superponen, lo que resulta en un acoplamiento fuerte que disminuye rápidamente a medida que los iones se separan [20]. Esta forma de intercambio conduce a un ordenamiento ferromagnético. Sin embargo, cuando los electrones están muy cercanos entre sí, el principio de exclusión de Pauli dicta que los electrones deben tener espines opuestos. Consecuentemente, surge un alineamiento antiparalelo, dando lugar a un intercambio antiferromagnético.

La interacción de intercambio directo, que se basa en la superposición de orbitales magnéticos, exhibe una notable fortaleza en metales con capas de electrones 3d debido a las formas específicas de las nubes electrónicas generadas en estas capas [29]. No obstante, en elementos de tierras raras, esta interacción es secundaria, ya que los electrones 4f se encuentran en órbitas muy cercanas al núcleo [30]. En el caso de CaV_2O_4 , este es el tipo predominante de interacción en el sistema.

Intercambio Indirecto

El intercambio indirecto es una forma de interacción que puede tener lugar a distancias considerables a través de intermediarios. Estos intermediarios pueden ser átomos no

magnéticos o incluso electrones, especialmente en metales, donde la superposición de orbitales magnéticos es mínima o nula. Por ejemplo, el superintercambio ocurre entre iones magnéticos no adyacentes mediante la mediación de un ion no magnético, generalmente del oxígeno, que posee una configuración orbital p en su estado fundamental.

Además, el intercambio indirecto también se manifiesta en metales, donde la interacción se efectúa a través de los electrones de conducción. Un momento magnético de espín localizado polariza los electrones de conducción, los cuales interactúan con otros momentos magnéticos localizados, generando así una interacción a una cierta distancia [20].

En el contexto de los compuestos analizados en este estudio, CaV_2O_4 y el CaV_2O_4 dopado con Sc, la interacción principal se origina por intercambio directo entre los átomos de vanadio en cada cadena que conforma la estructura del CaV_2O_4 , tal como se ilustra en la figura 1.1. Por otro lado, entre cadenas diferentes, la interacción se produce por medio del superintercambio.

1.7. CaV_2O_4 Comportamiento Magnético

En la literatura se encuentra que el CaV_2O_4 tiene una transición de fase estructural entre 108 K - 147 K donde el sistema pasa de una fase ortorrómbica a una monoclinica al bajar la temperatura [5, 7]. Este cambio de estructura se debe al comportamiento de los dos electrones libres del ión V^{3+} y su ubicación en los orbitales d ahora degenerados debido a efectos del Campo Cristalino y distorsiones Jahn-Teller. Específicamente a esta temperatura el primer electrón se ubica en el orbital d_{xy} , que tiene la menor energía, y el segundo electrón se distribuye parcialmente entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} . La figura 1.6 muestra un esquema del cambio de estructura e interacciones. De esta forma las interacciones que se presentan a temperaturas mayores a la temperatura de transición son antiferromagnéticas entre primeros (J_l) y segundos vecinos más cercanos (J_z) formando un sistema de cadena de espín $\mathbf{S} = 1$ en zig-zag [5].

A bajas temperaturas el sistema CaV_2O_4 presenta anisotropía magnética, donde los

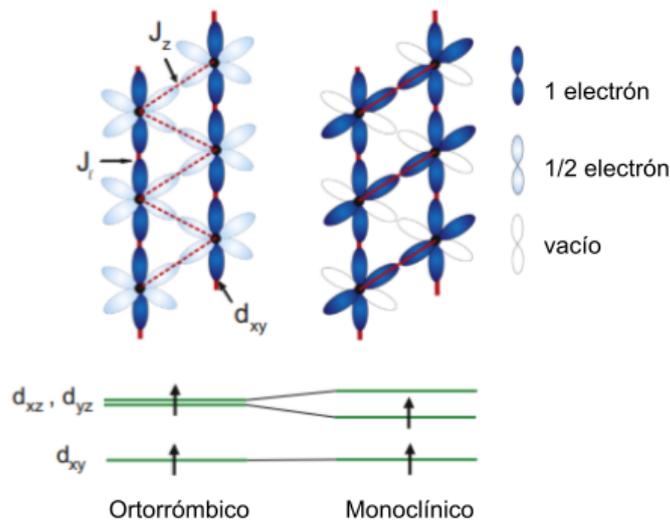


Figura 1.6: Estructura ortorrómbica a altas temperaturas y monoclinica a bajas temperaturas del sistema CaV_2O_4 . En la parte inferior están las ocupaciones de los orbitales t_{2g} de V^{3+} . Adaptado de la referencia [3].

espines tienden a alinearse en una dirección cristalográfica preferencial y está presente cuando existe algún ordenamiento magnético [31]. En investigaciones previas se ha encontrado este tipo de comportamiento, para el CaV_2O_4 , a temperaturas que van desde 51 K a 78 K [5, 7, 16]. A bajas temperaturas se da una transición de una fase ortorrómbica a una fase monoclinica [5, 7]. Por lo que se produce una degeneración de los niveles d_{xz} y d_{yz} y el electrón ahora debe ocupar alguno de estos dos niveles. De esta forma uno de los electrones ocuparía el nivel d_{xy} , mientras el otro electrón puede ocupar el nivel d_{xz} (d_{yz}) generando el acoplamiento J_z y el orbital d_{yz} (d_{xz}) queda vacío y sin interacción. Por lo tanto el sistema se comporta como escalera de espín $\mathbf{S} = 1$ con interacciones antiferromagnéticas poco frustradas [3], tal como se observa en la figura 1.6.

1.8. Paramagnetismo Curie-Weiss

La magnetización de un material paramagnético es proporcional al campo aplicado. Curie encontró una relación entre la susceptibilidad y la temperatura para las sustancias paramagnéticas, como se muestra en la siguiente expresión [20, 32]

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\mu_{eff}^2\mu_B^2}{3kT}, \quad (1.9)$$

donde C es una constante conocida como la constante de Curie, N es el número de sitios magnéticos por mol, μ_{eff} es el momento efectivo, μ_B es el magnetón de Bohr y k representa la constante de Boltzmann.

El momento efectivo a su vez está definido como

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

donde el momento angular total, \mathbf{J} , es la suma de los momentos orbitales y de espín y donde g es el factor de Landé, generalmente aproximado a 2. De esta forma la constante C está directamente relacionada al número de electrones no apareados y, una vez determinados, puede ser utilizada para calcular el momento magnético efectivo por ión [24]. Por ejemplo, para V^{3+} en CaV_2O_4 los valores son $\mathbf{J} = \mathbf{S} = 1$ ($\mathbf{L} = 0$) y se obtiene que $\mu_{eff} = 2.83 \mu_B$.

La ley de Curie se cumple completamente solo si los momentos magnéticos están localizados y no interactúan entre sí. Si existen interacciones magnéticas de intercambio, entonces la dependencia de la susceptibilidad molar con la temperatura, en la región paramagnética, se rige por la ley de Curie-Weiss, representada por la siguiente ecuación [24]

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (1.11)$$

donde θ_{CW} es la constante de Weiss, la cual es positiva para interacciones ferromagnéticas y negativa para el intercambio antiferromagnético. La magnitud de esta constante está relacionada con la fuerza del campo molecular, el cual puede tomarse como indicador de las fuerzas de las correlaciones magnéticas entre iones [24].

Se puede utilizar un procedimiento de ajuste de curvas para obtener los valores de C y θ_{CW} a partir de la región Curie-Weiss de un gráfico de susceptibilidad en función de la temperatura.

En este trabajo se utilizó la ley de Curie-Weiss para ajustar la curva de magnetización versus temperatura de las muestras de CaV_2O_4 dopadas con Sc.

Capítulo 2

Detalles Experimentales

2.1. Preparación y caracterización de la muestra

Los compuestos estudiados en este trabajo son el vanadato de calcio y el vanadato de calcio dopado con escandio en diferentes grados de dopaje. Las muestras fueron preparadas en el laboratorio de Física de Estado Sólido de la Universidad San Francisco de Quito. Se utilizó el método de reacción de estado sólido que involucra reacciones de descomposición química, en las que una mezcla de reactivos sólidos siguen un tratamiento térmico para producir una nueva composición sólida con estructura definida [33]. El proceso puede incluir varios pasos de calentamiento con múltiples pasos intermedios de molienda [34].

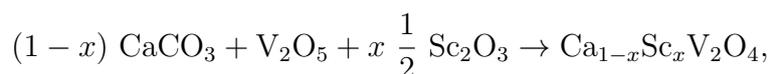
Los precursores utilizados en este trabajo fueron CaCO_3 , V_2O_5 y Sc_2O_3 con 99.99% de pureza de la marca Alfa Aesar. El proceso de calentamiento se realizó en dos etapas: a bajas temperaturas (450 a 750 °C) se utilizó una mufla y a altas temperaturas (≥ 1000 °C) se utilizó un horno tubular con atmósfera controlada de hidrógeno y argón. Se realizaron tres experimentos diferentes para la obtención de las muestras.

En los dos primeros, denominados como procesos a y b, se substituyó el calcio con el escandio, formando el compuesto nominal $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (CSVO). La diferencia entre los procesos a y b radica en los pasos de calentamiento utilizados. Tal como se describe más adelante los resultados demostraron que el escandio ocupa el lugar del vanadio en

la estructura. Por este motivo, en el tercer experimento se trabajó en la formación de $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$ (CVO_Sc).

2.1.1. Sinterización de CSVO siguiendo el proceso a (CSVO_a)

Los compuestos precursores fueron pesados de acuerdo a los resultados de los cálculos estequiométricos realizados para obtener 1.0 gramo de muestra (Anexo A.1) siguiendo la reacción



con $x = 0\%$, 3% , 5% , 7% , 10% , 15% , 20% y 25% .

Los precursores se mezclaron en un mortero de ágata por 3 horas y se prensaron en pastillas de aproximadamente 10 mm de diámetro por 2.5 mm de alto. Se realizaron 4 pastillas para cada concentración. Las pastillas fueron colocadas en una platina y fueron calcinadas en la mufia. El tratamiento térmico se realizó a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, luego $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas utilizando un gradiente de temperatura de $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (ver Fig. 2.1).

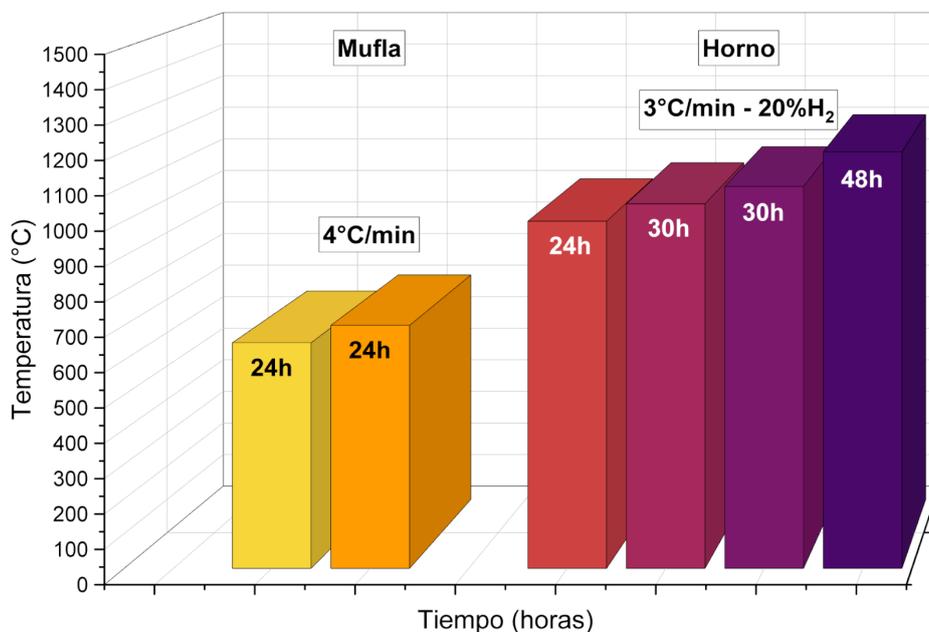


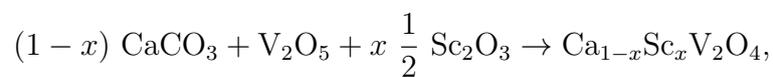
Figura 2.1: Proceso a de calcinación para las muestras, a la izquierda el tratamiento térmico a bajas temperaturas realizado en la mufia y a la derecha el tratamiento térmico a altas temperaturas y atmósfera controlada realizado en el horno tubular.

Luego del proceso en la mufla las pastillas fueron nuevamente molidas durante 5 horas y prensadas uniaxialmente para obtener 3 pastillas por cada concentración. Las muestras se sinterizaron en un horno tubular con atmósfera de 80 %Ar-20 %H₂ a diferentes temperaturas. Primero a 1000 °C por 24 horas, luego a 1050 °C por 30 horas, 1100 °C por 30 horas y finalmente 1200 °C por 48 horas. Para alcanzar estas temperaturas se utilizó un gradiente de 3 °C/min. Las altas temperaturas y atmósfera controlada ayudan a extraer oxígeno de la muestra para transformar V⁵⁺ a V³⁺. La figura 2.1 resume el proceso de sinterización de las muestras.

Las muestras sinterizadas siguiendo el proceso a se denominan CSVO_a a lo largo del escrito.

2.1.2. Sinterización de CSVO siguiendo el proceso b (CSVO_b)

Para el segundo experimento se realizaron solo 3 procesos de calentamiento. Los precursores fueron pesados y mezclados para obtener 1.0 gramo de muestra de acuerdo a la reacción



con $x = 0\%$, 3% , 6% y 9% .

Antes de cada cocción las muestras fueron molidas por 3 horas y prensadas en pastillas de aproximadamente 10 mm de diámetro por 2.5 mm de alto. Para cada concentración se obtuvieron 4 pastillas que fueron colocadas en una platina para ingresar a la mufla. Las muestras fueron calcinadas primero a 700 °C por 48 horas y luego a 750 °C por 48 horas, utilizando un gradiente de 4 °C/min (ver Fig. 2.2).

Las pastillas fueron nuevamente molidas durante 2 horas y prensadas uniaxialmente. Se obtuvieron un total de 3 pastillas para cada concentración que se sinterizaron en el horno tubular con atmósfera de 80 %Ar-20 %H₂. El proceso fue únicamente a una temperatura de 1200 °C por 30 horas. El gradiente utilizado para alcanzar esta temperatura fue de 3 °C/min. La figura 2.2 resume el proceso de sinterización.

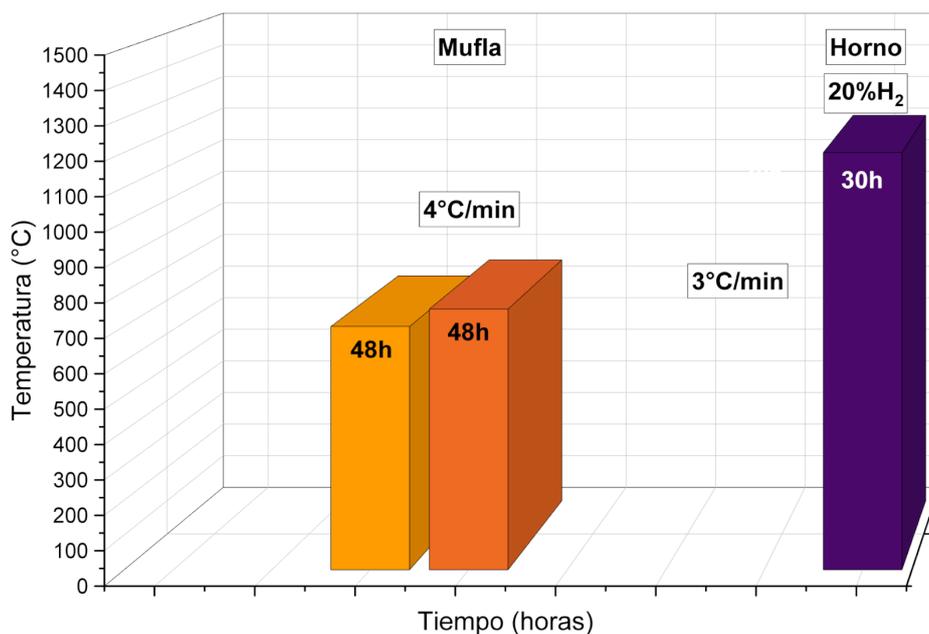
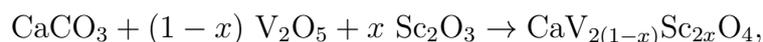


Figura 2.2: Proceso b de calcinación para las muestras, a la izquierda el tratamiento térmico a bajas temperaturas y a la derecha el tratamiento térmico a altas temperaturas y atmósfera controlada.

Las muestras sinterizadas siguiendo el proceso b se denominan como CSVO.b a lo largo del escrito.

2.1.3. Sinterización de CVO_Sc

Para el tercer experimento se sustituyó el vanadio por escandio a diferencia de los procesos a y b donde se reemplazaba el calcio por escandio. Los compuestos fueron pesados y mezclados de acuerdo a cálculos estequiométricos realizados para obtener 1.0 gramo de muestra (Anexo A.2) siguiendo la reacción



para concentraciones con $x = 0\%$, 3% , 6% y 9% .

Los precursores fueron molidos por 2 horas y prensados en 4 pastillas cuadradas de aproximadamente $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de área por 2.5 mm de alto. Para la calcinación las pastillas se colocaron en una platina. En la mufla se realizaron varios pasos de temperatura.

Empezó a 400 °C por 16 horas, luego 500 °C por 30 horas, 550 °C por 48 horas, 600 °C por 48 horas y 650 °C por 48 horas con un gradiente de temperatura de 3 °C/min. La figura 2.3 resume el proceso mencionado.

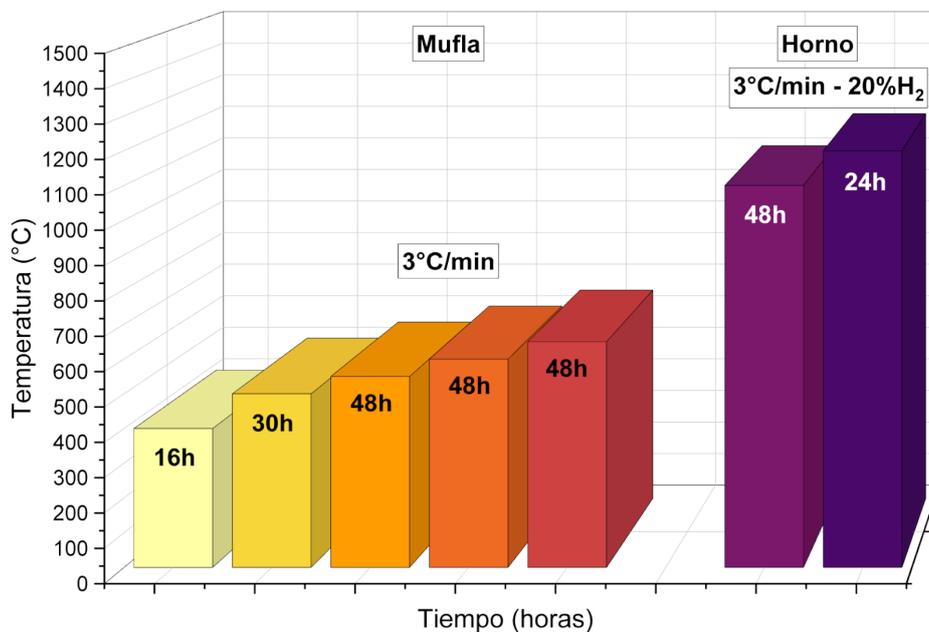


Figura 2.3: Proceso de calcinación para las muestras de CVO_Sc, a la izquierda el tratamiento térmico a bajas temperaturas y a la derecha el tratamiento térmico a altas temperaturas y atmósfera controlada.

Al salir de la mufla las pastillas fueron nuevamente molidas durante 2 horas y prensadas uniaxialmente. Se obtuvieron 3 pastillas por cada concentración. Entonces se sintetizaron en el horno tubular con una atmósfera de 80%Ar-20%H₂ a una temperatura de 1100 °C por 48 horas con un gradiente de 3 °C/min. A continuación se realizó otro calcinado a 1200 °C por 48 horas utilizando la misma atmósfera y el mismo gradiente (Fig. 2.3).

Las muestras sinterizadas usando este proceso son denominadas como CVO_Sc a lo largo del escrito.

2.2. Instrumentación

2.2.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para verificar la formación de fases. Para esto las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker D8 ADVANCE ECO perteneciente a la Universidad San Francisco de Quito. El difractómetro produce radiación CuK_α con una longitud de onda $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Los datos de difracción de rayos X se registraron en un rango de $15^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ con un incremento de 0.02° cada 4 segundos. Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando el método de Rietveld.

El difractómetro posee una geometría tipo Bragg-Brentano por lo que se utiliza el ángulo 2θ para realizar las medidas en un arreglo $\theta : 2\theta$. Esto significa que la muestra se mantiene fija y tanto la fuente de rayos X como el detector rotan a una razón de $-\theta_0/s$ y $+\theta_0/s$ [35]. Una representación esquemática se presenta en la figura 2.4.

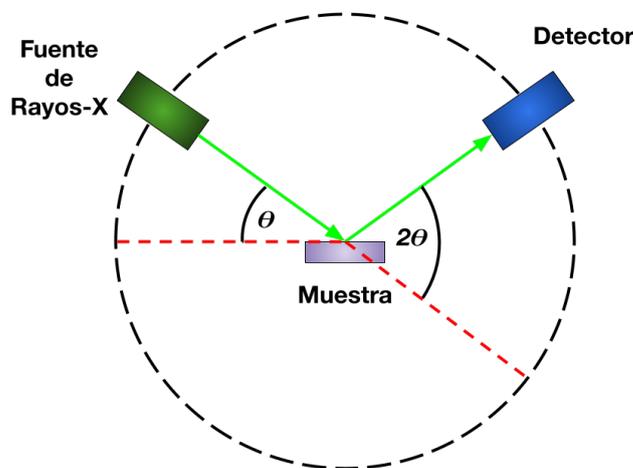


Figura 2.4: Esquema del Difractómetro de Rayos X con geometría tipo Bragg-Brentano.

La difracción de rayos X es una técnica que provee información de las fases y estructura cristalina de materiales a través del análisis del patrón de difracción. La interacción entre el material y los rayos X con longitudes de onda determinadas, λ , da como resultado la dispersión de la radiación. Aunque la dispersión se produce a partir de átomos individuales, los patrones observados pueden explicarse asumiendo que los planos de los

átomos son fuentes de la onda de radiación dispersada. Esta dispersión de la radiación incidente sigue la Ley de Bragg [36] que se expresa como

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

donde θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda del rayo incidente, n puede tomar valores 1, 2, 3, ... y d es la distancia interplanar. Esta fórmula establece que la intensidad difractada significativa tiene lugar solo cuando las fases de las ondas dispersadas difieren en un múltiplo entero de longitudes de onda, $n\lambda$ (ver Fig. 2.5). Cuando este es el caso, las ondas se suman dando lugar a una interferencia constructiva que genera un pico en el patrón de difracción. De lo contrario, las ondas se anulan entre sí provocando una interferencia destructiva.

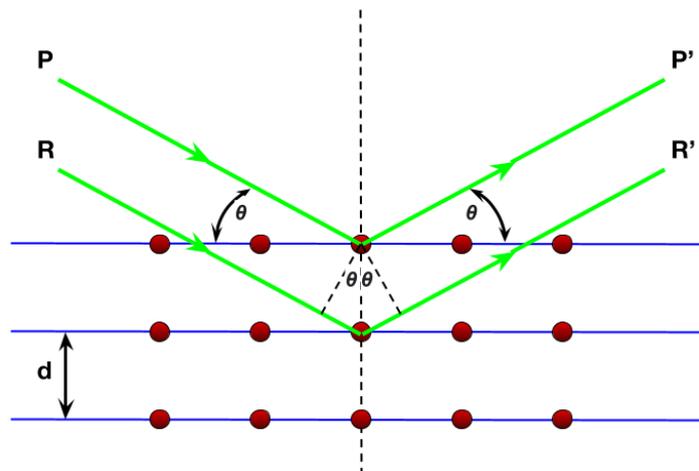


Figura 2.5: Esquema de la Ley de Bragg: Los rayos X difractados producen una interferencia constructiva cuando la diferencia entre sus caminos ópticos difiere por $n\lambda$.

A través del análisis del difractograma resultante se puede determinar las fases cristalinas presentes en el material tanto cualitativamente como cuantitativamente. Una técnica utilizada para este análisis es el método de Rietveld.

Fundamento teórico del método de Rietveld

El principio fundamental del refinamiento por el método de Rietveld es el ajuste por mínimos cuadrados entre un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y el difractograma experimental [37].

El proceso del refinamiento comienza determinando un modelo inicial basado en consideraciones teóricas. El método tiene en cuenta varios factores, como la estructura del cristal, los parámetros del instrumento y las características de la muestra para refinar el modelo y obtener información precisa [38]. Respecto a la información del cristal se consideran las dimensiones de la celda unitaria, las posiciones atómicas, los parámetros de red y otros parámetros relevantes [37].

El refinamiento implica ajustar los parámetros del modelo estructural para minimizar la diferencia entre las intensidades calculadas y observadas. Esto se logra variando los parámetros y calculando el nuevo patrón de difracción hasta obtener un ajuste optimizado. La función que relaciona la intensidad observada y calculada se denomina residuo y tiene la siguiente forma [39]

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (2.2)$$

donde w_i es el peso estadístico que se asigna a cada intensidad, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas para el i -ésimo punto del patrón de difracción. $w_i = 1/\sigma_i^2$ donde σ_i es la varianza de $y_{i(obs)}$. La sumatoria se hace sobre todos los ángulos $2\theta_i$ presentes en el difractograma.

La intensidad calculada está expresada por combinaciones de funciones no lineales [39]

$$y_{i(calc)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + b(2\theta_i) \quad (2.3)$$

donde s es el factor de escala, k representa los índices de Miller, L_k contiene factores definidos por la geometría de la difracción, F_k es el factor de estructura que está definido por cada material, ϕ es la función perfil que describe la distribución de la intensidad entorno a la posición de Bragg, O_k es el factor de orientación preferencial, A es el término

de absorción y $b(2\theta_i)$ es la contribución de fondo del patrón de difracción [40].

La calidad del ajuste se evalúa mediante varios indicadores estadísticos, como el factor R , que cuantifica la concordancia entre las intensidades observadas y calculadas. Otros factores, como el valor de bondad de ajuste y el perfil residual ponderado, R_{wp} , brindan información adicional sobre la calidad del refinamiento [39, 41].

Proceso sugerido para realizar el análisis Rietveld

En este trabajo se utilizó el software Fullprof [42, 43] para realizar el refinamiento de Rietveld. Los difractogramas obtenidos para las muestras CSVO_a, CSVO_b y CVO_Sc fueron analizadas siguiendo el proceso descrito a continuación:

1. Ajustar el factor de escala s que es proporcional a la fracción de peso de la fase.
2. Ajustar el punto cero que corrige problemas de alineación entre la muestra y el equipo.
3. Ajustar el fondo. En este trabajo se utilizó como función de fondo un polinomio de quinto grado.
4. Ajustar los parámetro de red: las longitudes a , b y c y los ángulos α , β y γ
5. Ajustar los factores de forma de la función perfil. En este análisis la función que generó mejores ajustes fue la del tipo Pseudo Voigt.
6. Ajustar el fondo. Se modifican nuevamente los coeficientes del polinomio.
7. Ajustar la posición de los átomos que conforman los compuestos.
8. Ajustar los parámetros de ancho de media altura FWHM (del inglés *Full Width at Half Maximum*) de la función perfil.
9. Ajustar la orientación preferencial.

Fullprof utiliza el valor de bondad de ajuste, χ^2 y el perfil residual ponderado, R_{wp} , entre otros parámetros para estimar la validez del ajuste teórico.

R_{wp} se define como

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1} w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_{i=1} w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}, \quad (2.4)$$

mientras que χ^2

$$\chi^2 = \left[\frac{S_y}{N - P} \right], \quad (2.5)$$

donde S_y es la función residuo (ecuación 2.2), N es el número de datos y P es el número de parámetros [39, 40].

Los resultados del refinamiento de Rietveld para los compuestos CSVO_a, CSVO_b y CVO_Sc se analizan en la sección 3.1.

2.2.2. Mediciones Magnéticas

Las mediciones magnéticas se realizaron solo para las muestras CVO_Sc, cuya estructura se formó correctamente. Se utilizó el equipo Versalab de Quantum Design de la Universidad San Francisco de Quito, utilizando un magnetómetro de muestra vibrante VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). El instrumento cuenta con un control de temperatura que va desde 50 a 400 K y con una bobina superconductora que genera campos magnéticos H de hasta 30 kOe.

Para las mediciones se utilizaron aproximadamente 32 mg de muestra para cada concentración de CVO_Sc. Las pastillas se molieron hasta obtener un polvo fino que se colocó en una cápsula no magnética de polipropileno que se introduce en el magnetómetro. Las mediciones se realizaron siguiendo los procesos de *Zero-Field-Cooling* (ZFC) y *Field-Cooling* (FC). Estos procesos difieren porque la muestra se enfría en ausencia (ZFC) o en presencia (FC) de un campo magnético.

Las mediciones se realizaron utilizando una frecuencia de 40 Hz y una amplitud de vibración de 3 mm. Se obtuvieron datos de magnetización en función de temperatura para un rango entre 52 y 385 K, con un campo magnético aplicado (H) de 500 Oe para FC y ZFC.

Los resultados de las mediciones magnéticas se discuten en la sección 3.2.

Capítulo 3

Resultados

El capítulo de Resultados está dividido en dos secciones. En la sección 3.1 se analizan los resultados de la difracción de rayos X de las muestras CSVO_a, CSVO_b y CVO_Sc. En la subsección 3.1.1 se encuentra que las muestras CSVO_a y CSVO_b presentan impurezas de V_2O_3 , mientras que en la subsección 3.1.2, se verifica que el proceso de sinterización realizado para las muestras CVO_Sc es exitoso y no hay evidencia de V_2O_3 . En la sección 3.2 se analizan los resultados de magnetización versus temperatura para las muestras CVO_Sc.

3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para verificar la formación, en las etapas intermedias y en la etapa final de cocción, del vanadato de calcio puro y dopado con escandio. Los difractogramas fueron medidos a temperatura ambiente y analizados utilizando el método de Rietveld utilizando el software Fullprof [43].

3.1.1. CSVO_a y CSVO_b

En esta sección se analizan los difractogramas de los compuestos CSVO_a y CSVO_b, en los cuales se busca reemplazar el Ca con Sc, tal que se obtenga $Ca_{1-x}Sc_xV_2O_4$. Como se explicó en las subsecciones 2.1.1 y 2.1.2 estos compuestos difieren en los procesos de cocción que recibieron tanto en la mufla como en el horno tubular.

De acuerdo a la bibliografía de las referencias [44] y [45] para la formación de CaV_2O_4 se debe tener el CaV_2O_6 antes de enviar las muestras a altas temperaturas al horno tubular. Por lo tanto, para verificar la formación de CaV_2O_6 se realizaron difractogramas de las muestras después de la cocción en la mufla a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de CSVO_a y $750\text{ }^\circ\text{C}$ en CSVO_b.

En la figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de las muestras de control (CSVO_a con $x=0$ y CSVO_b con $x=0$) bajo ambos procesos de sinterización. Los recuadros superiores muestran los ángulos asociados a picos principales de V_2O_5 , señalando con la línea entrecortada la ubicación exacta de tales picos. A partir de esta gráfica podemos evidenciar la presencia de picos de impureza de V_2O_5 coexistiendo con la fase de CaV_2O_6 , en especial en la muestra de control de CSVO_a donde se observan picos en $2\theta = 20.25^\circ$, 21.75° y 26.3° .

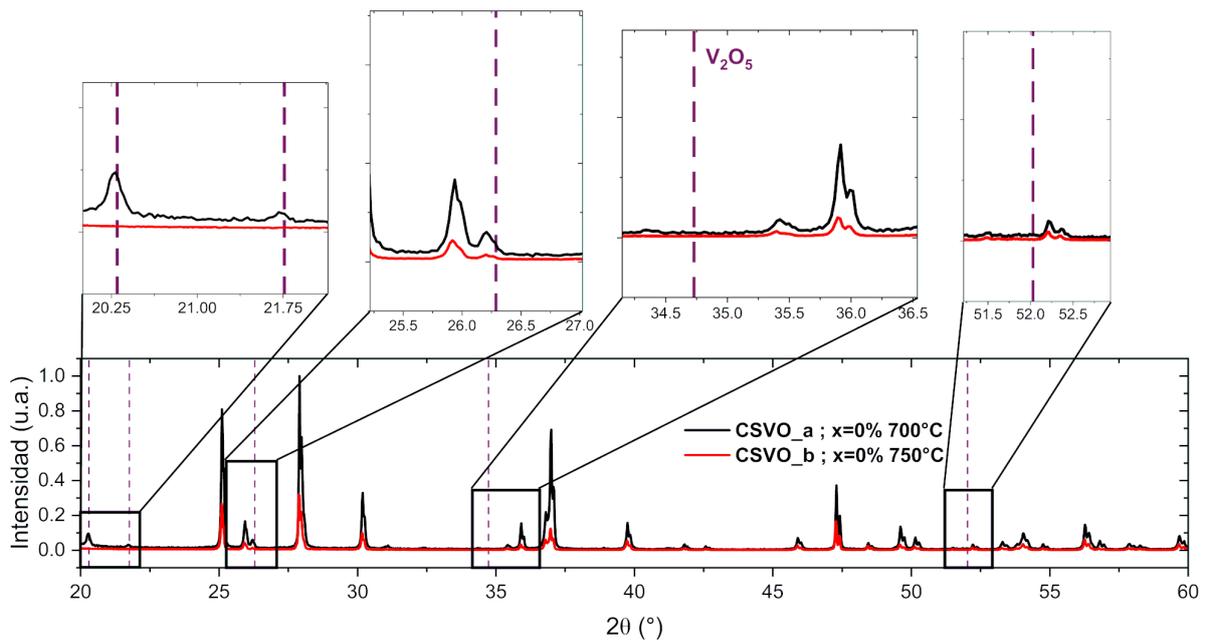


Figura 3.1: Patrones de difracción para las muestras de control de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a bajas temperaturas $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $750\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de picos principales de V_2O_5 .

En los difractogramas de las muestras dopadas también se puede observar la presencia de picos de V_2O_5 (ver Fig. 3.2). Alrededor de los picos principales ($2\theta = 20.25^\circ$, 21.75° , 26.3° , 34.71° y 52.0°) se puede apreciar un aumento en la intensidad de los picos que es

proporcional al incremento en la concentración del dopante en los compuestos sinterizados bajo los procesos a y b. La intensidad de los picos de V_2O_5 en la muestra CSVO_a con $x=25\%$ es mucho mayor en comparación a las otras muestras CSVO_a con $x=7\%$ y CSVO_b con $x=9\%$. Esto se corrobora con los difractogramas de los compuestos presentados en los anexos B.1 y B.2.

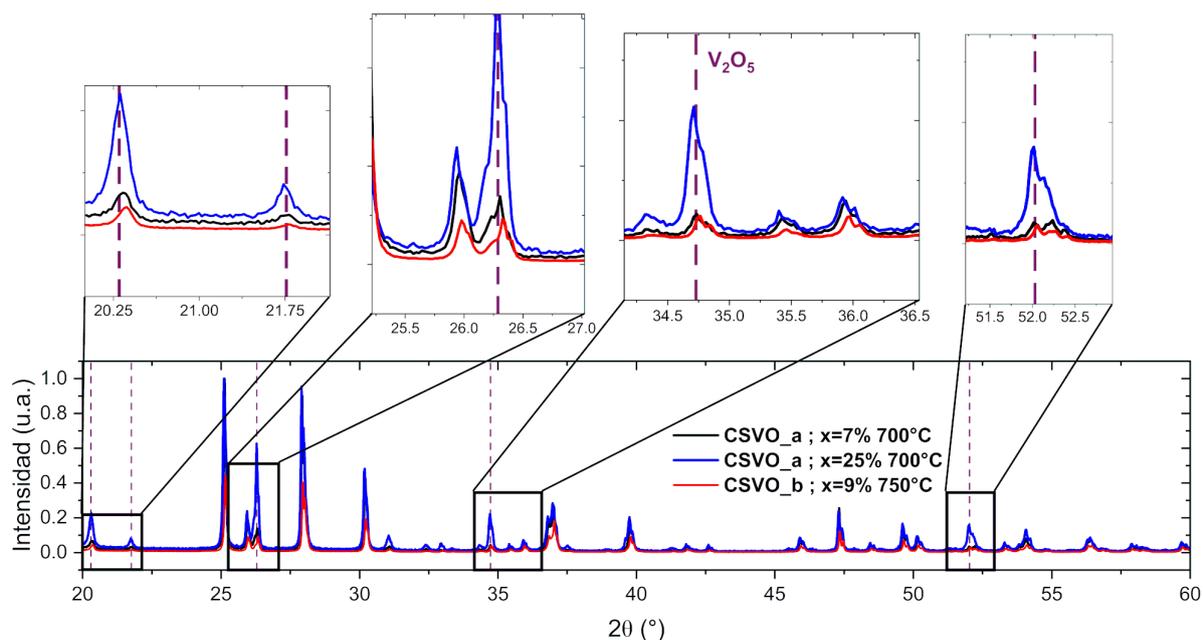


Figura 3.2: Patrones de difracción para las muestras dopadas de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a bajas temperaturas 700 °C y 750 °C respectivamente. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de picos principales de V_2O_5 .

Para formar la fase principal de CaV_2O_4 , el siguiente paso fue enviar las muestras al horno tubular para ser sometidas a altas temperaturas en un ambiente de 80 %Ar-20 %H₂.

En la figura 3.3 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras de control de CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a 1200 °C. Se observa que la muestra de CSVO_a con $x=0$ presenta impurezas de V_2O_3 que se evidencian en los picos en ángulos $2\theta = 33.0^\circ$, 41.3° y 54.0° . La muestra de control de CSVO_b no tiene estos picos, lo cual es indicativo que este difractograma presenta una fase enteramente de CaV_2O_4 .

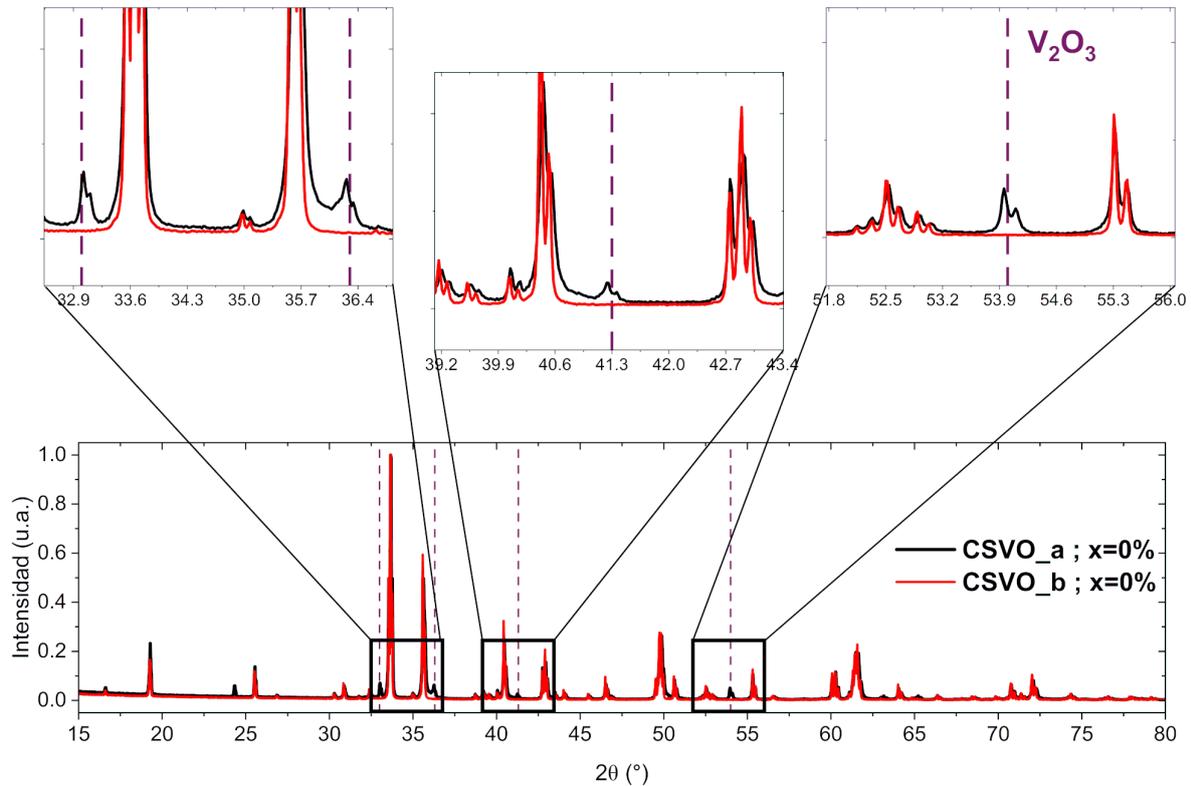


Figura 3.3: Patrones de difracción para las muestras de control de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a altas temperaturas 1200 °C. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de picos principales de V_2O_3 .

En el caso de las muestras dopadas se puede observar la formación de la fase principal de CaV_2O_4 más picos de la impureza de V_2O_3 (ver Fig. 3.4). Las muestras dopadas muestran un ligero desplazamiento a la izquierda de estos picos, indicativo del aumento de tamaño de la red cristalina [46]. En estos difractogramas también se observa una relación entre la intensidad de los picos de impurezas y la concentración de dopante. En $2\theta = 33.0^\circ$ y 54.0° la muestra de CSVO_a con $x=25\%$ presenta picos de gran intensidad en comparación a las muestras CSVO_a con $x=7\%$ y CSVO_b con $x=9\%$, estas últimas presentan patrones de difracción similares. Los difractogramas para las concentraciones restantes de los compuestos CSVO_a y CSVO_b también presentan impurezas de V_2O_3 (ver Anexos B.1 y B.2).

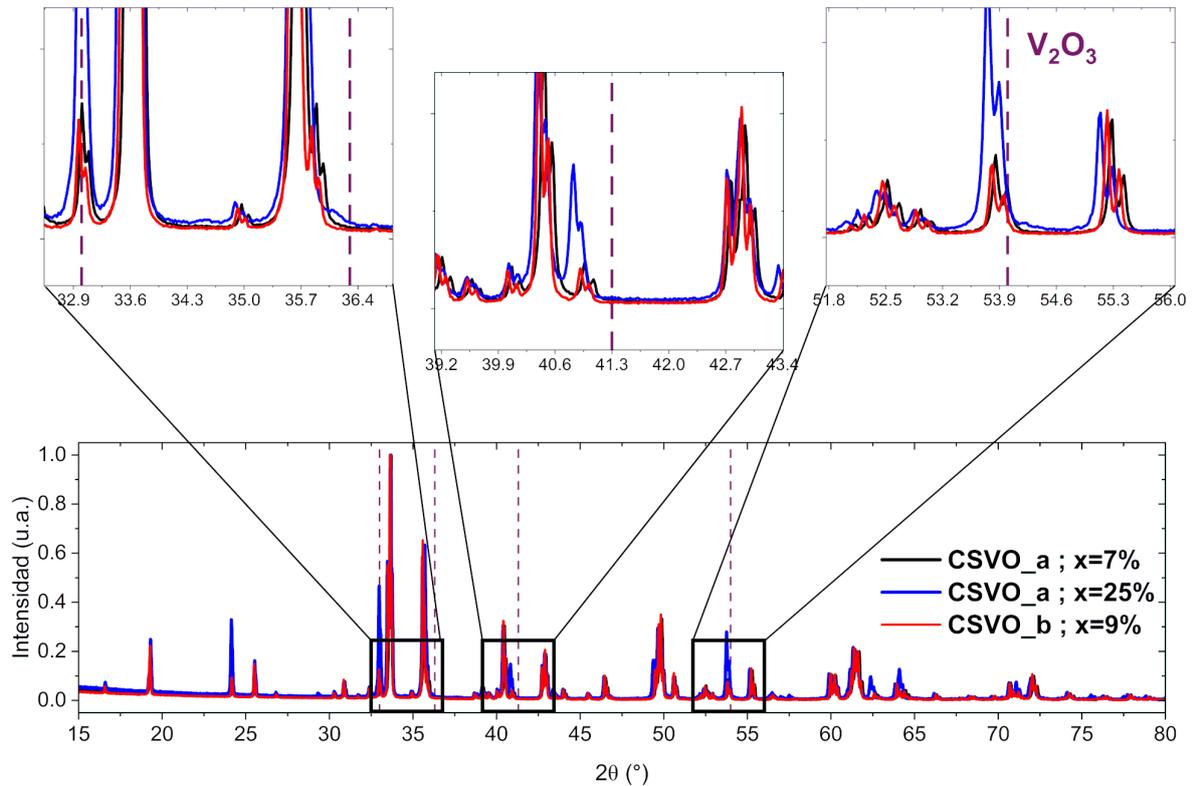


Figura 3.4: Patrones de difracción para las muestras dopadas de los experimentos CSVO_a y CSVO_b después del tratamiento térmico a altas temperaturas 1200 °C. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de picos principales de V_2O_3 .

La cantidad de fase pura y fase de impureza se cuantificó realizando el refinamiento de Rietveld para todas las concentraciones de las muestras de CSVO_a y CSVO_b. Para realizar el ajuste se utilizaron dos fases, la principal de CSVO considerando que el compuesto tiene características similares a CaV_2O_4 con un grupo espacial $Pbnm$ y una secundaria de V_2O_3 con un grupo espacial $R\bar{3}c$. En la tabla 3.1 se presentan los parámetros de red, fracción de masa de fase principal y secundaria, y los valores χ^2 y R_{wp} que representan la calidad del ajuste realizado.

El aumento progresivo de los parámetros de red en las muestras dopadas de CSVO_a y CSVO_b verifica que hay un incremento en el tamaño de la red cristalina, tal como se evidenció en los patrones de difracción. El crecimiento se debe principalmente al aumento de los parámetros de red a y b .

A partir del refinamiento de Rietveld también se pudo cuantificar la cantidad de fase

Tabla 3.1: Parámetros de red, fracciones de masa de CSVO y V_2O_3 , χ^2 y R_{wp} de las muestras finales de CSVO_a y CSVO_b. Entre paréntesis se escribe el error de la última cifra.

x	Parámetros de Red			Fracc. de masa		Ajuste	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	% CSVO	% V_2O_3	χ^2	R_{wp}
CSVO_a							
0 %	10.6751(2)	9.2064(2)	3.00716(5)	93.94	6.06	14.8	16.5
3 %	10.6852(1)	9.2098(1)	3.00594(2)	93.02	6.98	5.73	10.5
5 %	10.6867(1)	9.2103(1)	3.00618(2)	91.09	8.91	5.81	10.3
7 %	10.6889(1)	9.2108(1)	3.00679(2)	90.10	9.90	6.35	10.9
10 %	10.6971(1)	9.2138(1)	3.00838(3)	88.85	11.15	7.20	11.6
15 %	10.7084(1)	9.2187(1)	3.01107(2)	84.58	15.42	5.35	10.0
20 %	10.7138(1)	9.2191(1)	3.01272(3)	75.93	24.07	6.35	11.0
25 %	10.7215(1)	9.2224(1)	3.01355(3)	73.33	26.67	6.84	11.2
CSVO_b							
0 %	10.67464(4)	9.20789(4)	3.01001(1)	100.0	0.00	4.03	8.73
3 %	10.68046(5)	9.20799(5)	3.00676(1)	96.41	3.59	4.05	8.32
6 %	10.68705(5)	9.21095(5)	3.00749(1)	93.60	6.40	3.97	8.17
9 %	10.69294(5)	9.21243(5)	3.00856(1)	90.31	9.69	3.59	7.93

pura y fase de impureza presentes en las muestras tal como está detallado en la tabla. 3.1. En la figura 3.5 se observa la fracción de masa en porcentaje de la fase principal de CSVO y de la impureza V_2O_3 en función de la concentración de dopante para las muestras CSVO_a y CSVO_b. En la gráfica se verifica un aumento de la fracción de masa de la impureza con la concentración del dopante. Algo a destacar es que la fracción de masa de V_2O_3 tiene valores similares a la concentración de dopante utilizado. Esto es especialmente cercano en las muestras CSVO_b, donde por ejemplo, la muestra de 3% tiene una fracción de masa de V_2O_3 de 3.59%.

En cuanto a los parámetros de calidad de refinamiento, para la muestra de control CSVO_a se pone evidencia que el ajuste tiene un χ^2 y R_{wp} grande porque su patrón de difracción difiere al reportado para el CaV_2O_4 , utilizado en el ajuste. Además, la cantidad de impureza en la muestra es alta, esto también se verifica en la figura 3.5(a). Para las muestras dopadas de CScVO_a se observa que el parámetro asociado a la bondad de ajuste es menor en comparación a la muestra de control, indicando un mejor refinamiento.

En el caso de las muestras de CScVO_b existe una tendencia a la disminución de

los parámetros χ^2 y R_{wp} en razón del aumento de dopante. Aquí cabe destacar que para CSVO_b con x=0 solo se utilizó una fase de CaV_2O_4 para el refinamiento lo que comprueba la buena calidad de esta muestra. Para las muestras dopadas los bajos valores de χ^2 y R_{wp} verifican la presencia de la impureza de V_2O_3 .

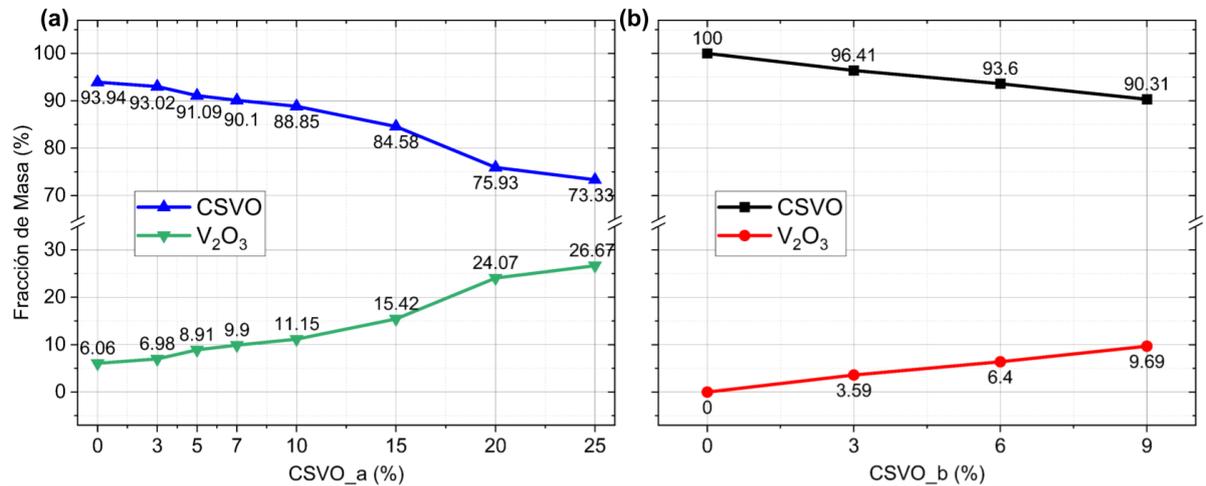


Figura 3.5: Fracción de masa porcentual en función de la concentración de dopante para las muestras (a) CSVO_a y (b) CSVO_b.

El aumento en el tamaño de la red cristalina pone en evidencia que el Sc entra en la estructura del CaV_2O_4 ya que el radio iónico del Sc (0.745 Å) es mayor al del V (0.64 Å), tal como se mencionó en la sección 1.2.2. Además, el aumento progresivo de la fracción de masa de la impureza V_2O_3 en relación al porcentaje de dopaje es indicativo de un exceso de vanadio en los compuestos. Con estos resultados se puede afirmar que el Sc entra en la estructura pero sustituyendo al vanadio y no al escandio como inicialmente se propuso. De esta manera, a medida que la cantidad de Sc aumenta, más V es expulsado de la estructura, formando más impureza de V_2O_3 . Debido a estos resultados en la siguiente fase del trabajo se replantea la formación del compuesto.

3.1.2. CVO_Sc

Debido a la conclusión de la sección anterior de que el Sc reemplaza al V, ahora proponemos la fabricación de nuevos compuestos, CVO_Sc, con dos diferencias respecto a los procesos usados para CSVO_a y CSVO_b. En primer lugar, los cálculos estequiométricos se realizan considerando que en el sistema el escandio sustituye al vanadio, tal que el

compuesto final es $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$. En segundo lugar, se realiza un tratamiento térmico con más pasos a bajas temperaturas con el objetivo de garantizar la formación de CaV_2O_6 y reducir la formación de V_2O_5 en las muestras. El proceso se describió detalladamente en la subsección 2.1.3.

En la figura 3.6 se observa el patrón de difracción de las muestras CVO_Sc después del proceso de cocción en la mufla hasta $650\text{ }^\circ\text{C}$. Se puede notar en la gráfica que la muestra CVO_Sc con $x=0$ no presenta picos de V_2O_5 . En el caso de las muestras dopadas se observa que en el ángulo $2\theta = 20.25^\circ$, ubicación del pico principal de V_2O_5 , no existe pico de reflexión importante. Para los otros ángulos, 26.3° , 34.71° y 52.0° , se observa que el difractograma tiene un incremento de intensidad que es proporcional a la concentración de dopante. Esto es indicativo de la presencia de V_2O_5 , pero como se mostrará más adelante, no generará impurezas de V_2O_3 después del tratamiento a altas temperaturas. Además, en la figura 3.6 se observa un incremento gradual de los picos alrededor de $2\theta = 31.5^\circ$. En este ángulo se ubica el pico principal de Sc_2O_3 y da evidencia que este compuesto no ha terminado de reaccionar a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

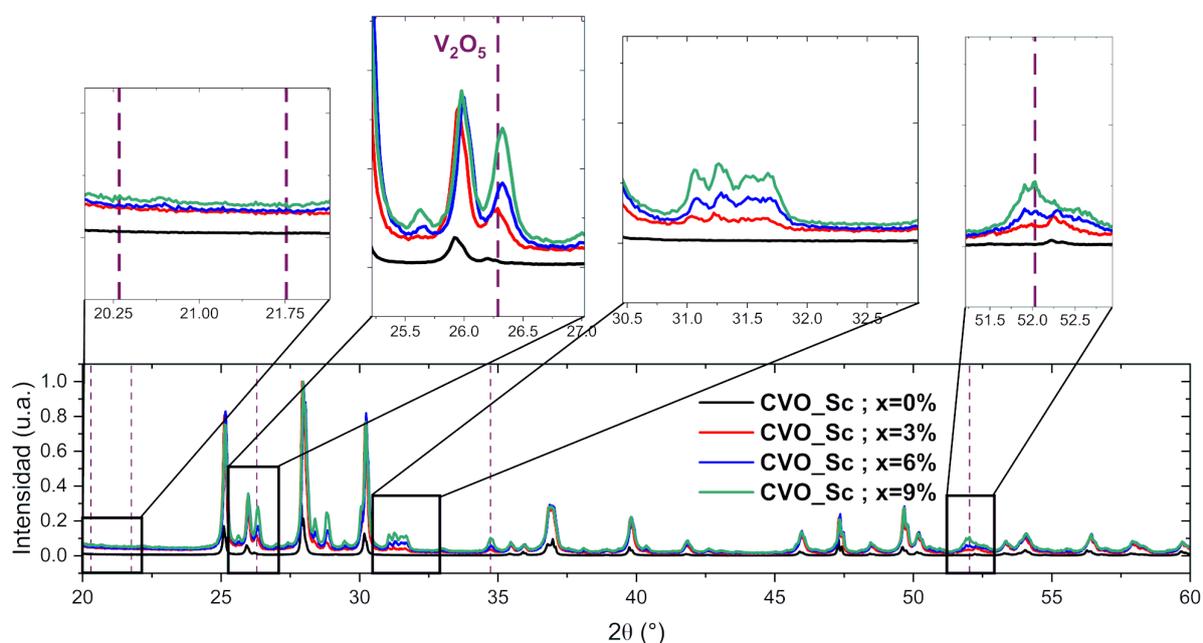


Figura 3.6: Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc después del tratamiento térmico a bajas temperaturas $650\text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de picos principales de V_2O_5 .

Para finalizar la sinterización de las muestras CVO_Sc se enviaron hasta 1200 °C con atmósfera de 80 %Ar-20 %H₂. En la figura 3.7 se muestran los patrones de difracción de todas las muestras. De acuerdo a esto no existe la presencia de impurezas de V₂O₃ tanto en la muestra de control como en las muestras dopadas. El patrón de difracción obtenido para todas las muestras es similar al de CaV₂O₄, con pequeñas diferencias entre las intensidades del pico principal y el pico secundario. Esto indica que para estas muestras el Sc₂O₃ reaccionó por completo y el Sc ingresó en la estructura de la fase principal, en el sitio del V.

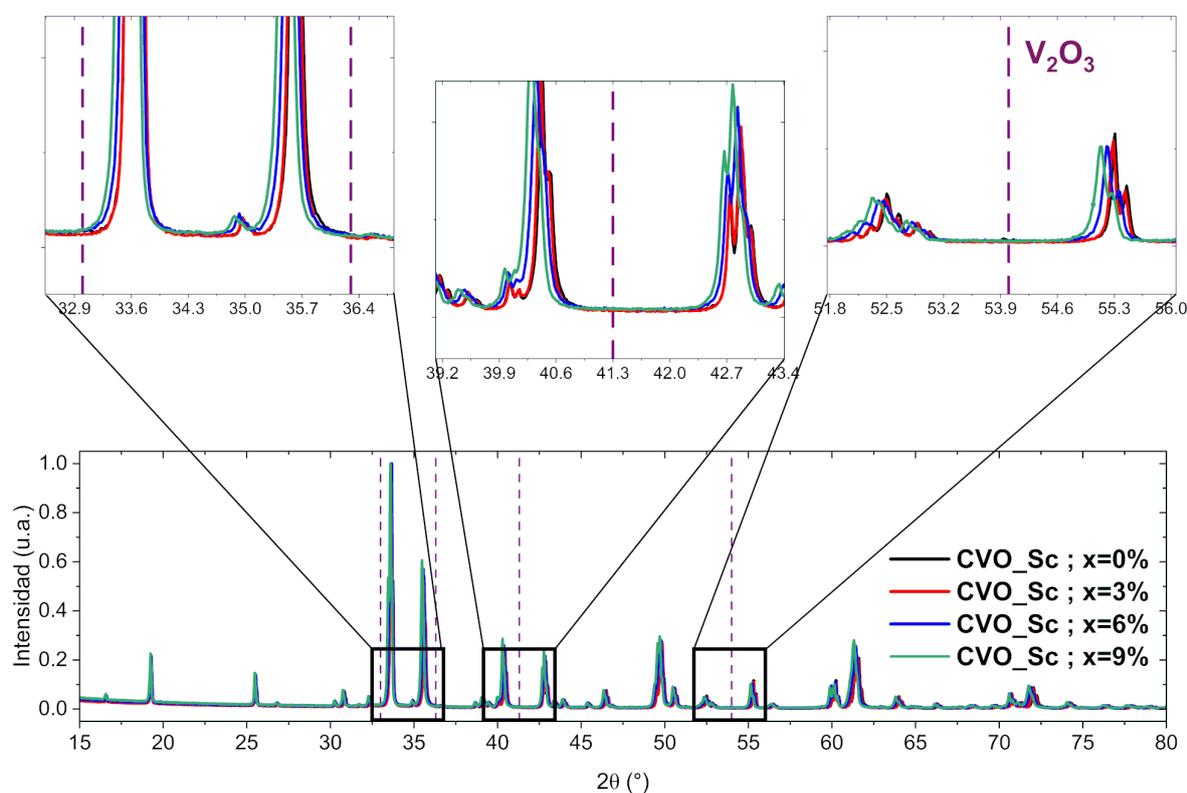


Figura 3.7: Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc después del tratamiento térmico a altas temperaturas 1200 °C. Las líneas entrecortadas moradas muestran ángulos de reflexiones principales de V₂O₃.

En la figura 3.8 se analizan el pico principal en $2\theta = 33.62^\circ$, el pico secundario en $2\theta = 35.61^\circ$ y otros picos representativos de las muestras de CVO_Sc. Lo primero que se puede observar es que existe un leve desplazamiento de los picos hacia la izquierda, proporcionalmente al aumento del dopaje con Sc. Como se mencionó anteriormente, esto

es evidencia del aumento del tamaño de la red cristalina de los compuestos [46]. También se puede observar que la forma de ciertos picos va cambiando al aumentar el dopaje, lo cual es indicativo de que la red cristalina de los compuestos dopados está cambiando levemente. Estos efectos serán verificados al realizar el análisis cuantitativo de los difractogramas utilizando el refinamiento Rietveld.

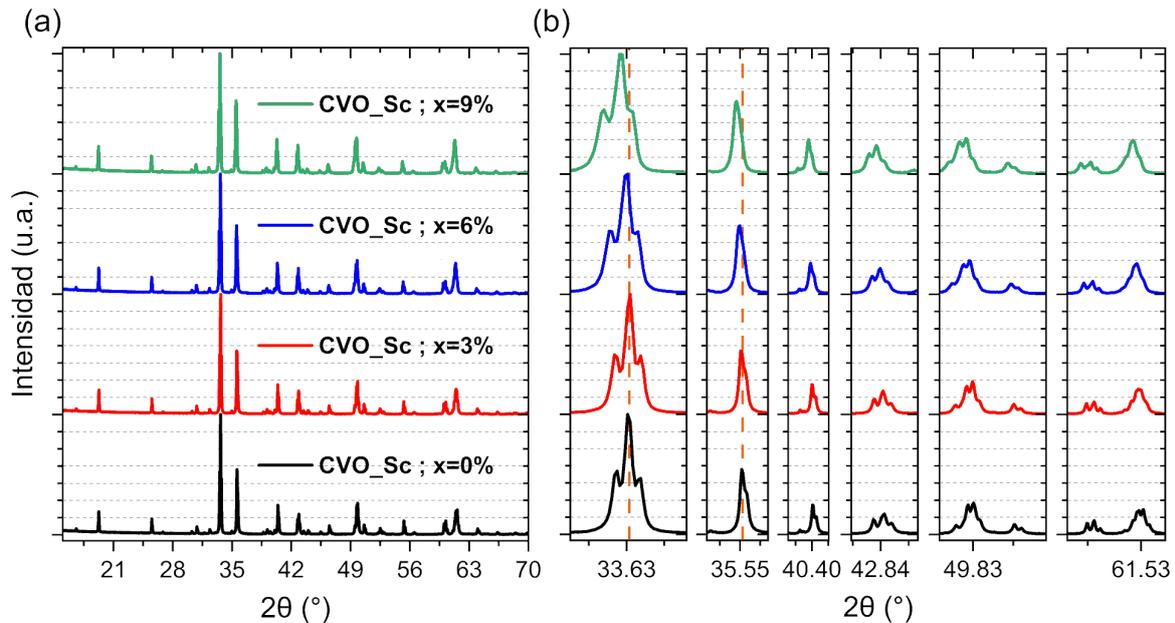


Figura 3.8: (a) Patrones de difracción para las muestras CVO_Sc resultantes. (b) Picos principales de las muestras CVO_Sc resultantes. La línea entrecortada naranja ayuda a mostrar el desplazamiento hacia la izquierda de los picos.

El refinamiento Rietveld se realizó utilizando solo la fase principal del CaV_2O_4 . Para ajustar los difractogramas de las muestras dopadas se cambiaron los parámetros de ocupación del vanadio teniendo en cuenta la concentración del dopaje de escandio. Es decir, en el sitio B de la estructura AB_2O_4 se consideró una fracción $(1 - x)$ de iones V^{3+} y una fracción x de iones Sc^{3+} .

En la figura 3.9 se observan los difractogramas ajustados por el método de Rietveld para las muestras CVO_Sc. La línea negra con círculos representa el patrón de difracción calculado, los cuadrados rojos muestran los datos experimentales y la línea azul es la diferencia entre los valores experimentales y calculados. Los gráficos de la figura 3.9 muestran excelentes ajustes para todas las muestras de CVO_Sc.

Los resultados del refinamiento Rietveld de las muestras CVO_Sc se resumen en la

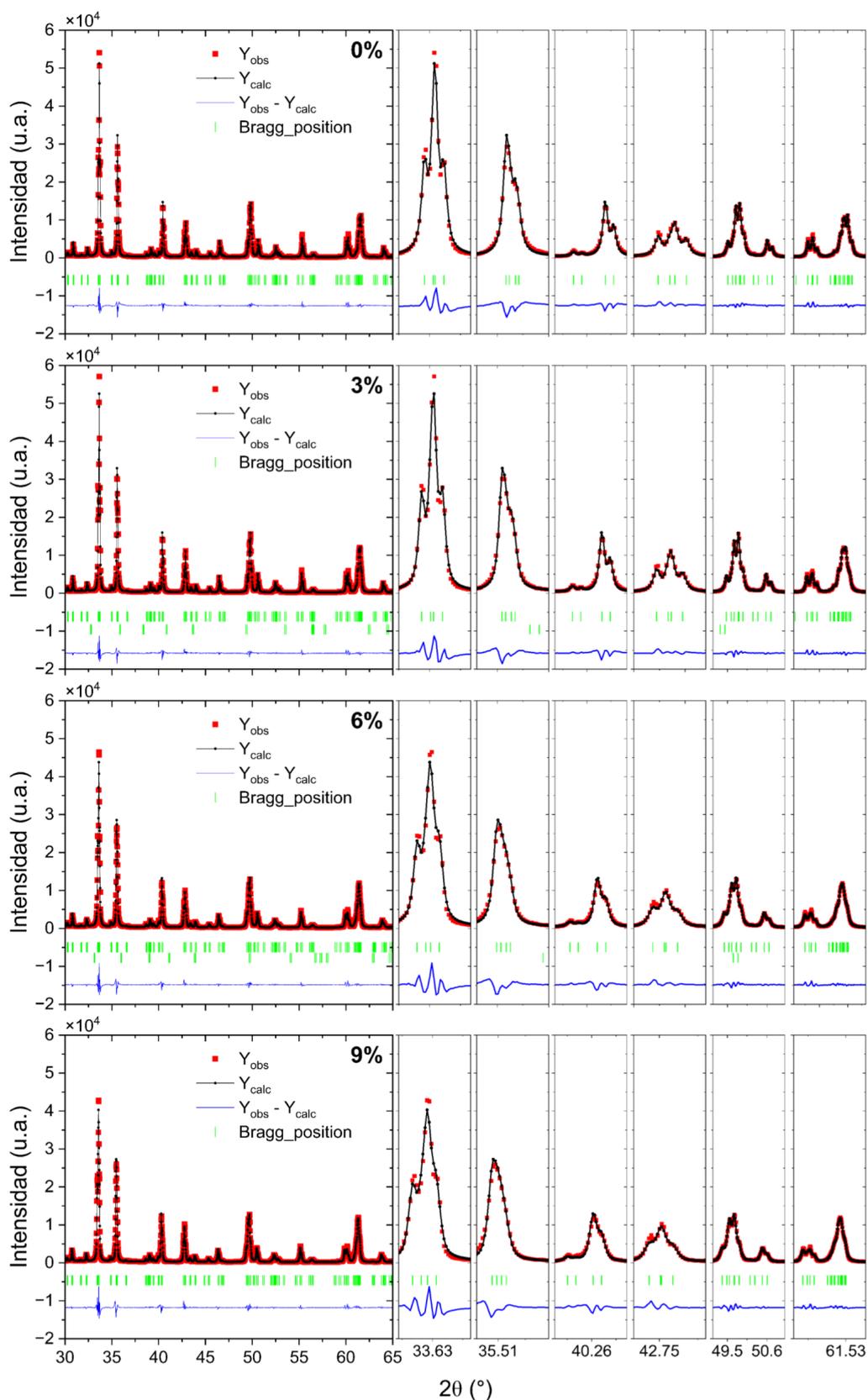


Figura 3.9: Difractograma de las muestras CVO_Sc ajustadas con el método de Rietveld. Los puntos rojos son los datos experimentales, la línea negra con círculos es el ajuste calculado teóricamente, las barras verdes representan reflexiones de Bragg de la fase CaV_2O_4 y la línea azul representa la diferencia entre los valores medidos y calculados.

tabla 3.2. Se puede observar que existe un aumento progresivo en los parámetros de red y por ende en el volumen de la celda primitiva a medida que aumenta el porcentaje de dopaje con Sc. Los cambios más significativos se producen en los parámetros de red a y c . En el caso de a aumenta en un 0.34% al comparar los valores de $x=0$ con $x=9\%$, de igual forma pasa con el parámetro c que aumenta en un 0.40%. El parámetro b aumenta únicamente en un 0.17%. Los parámetros de calidad del ajuste, χ^2 y R_{wp} , muestran valores que indican que se obtuvieron muy buenos refinamientos para todas las muestras.

Tabla 3.2: Parámetros de red, volumen de celda unitaria, χ^2 y R_{wp} de las muestras de CVO_Sc resultantes. Entre paréntesis se escribe el error de la última cifra.

CVO_Sc	Parámetros de Red				Ajuste	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	χ^2	R_{wp}
0%	10.6753(1)	9.2085(1)	3.00855(4)	295.754(6)	6.82	11.6
3%	10.6839(1)	9.2113(1)	3.01243(4)	296.463(6)	6.28	10.7
6%	10.6979(2)	9.2181(2)	3.01676(5)	297.499(8)	6.43	10.9
9%	10.7112(2)	9.2243(2)	3.02048(5)	298.438(9)	6.95	11.4

Para verificar que el Sc ingresó en la estructura de las muestras dopadas se realizó un análisis considerando las características del compuesto CaSc_2O_4 . En la literatura se encontró que el CaV_2O_4 y el CaSc_2O_4 tienen parámetros de red, grupo espacial, fórmula estructural entre otras características estructurales similares [7, 47].

En este trabajo se están incluyendo concentraciones bajas de Sc en el sistema CVO_Sc ($\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$). Una concentración $x=100\%$ implicaría que solo se incluye Sc en el compuesto y se obtendría CaSc_2O_4 . Utilizando los datos de los parámetros de red y el volumen de la celda primitiva ($Vol.$) de las muestras CVO_Sc con $x=0\%$, 3% , 6% y 9% se extrapolaron los valores de a , b , c y $Vol.$ hasta los valores que corresponderían al CaSc_2O_4 , y se comparó con los valores encontrados en la literatura para este mismo compuesto [48].

En la figura 3.10 se muestran los ajustes lineales realizados a través de los cuales se puede obtener el valor de los parámetros de red para $x=100\%$. Por ejemplo, se muestra que el parámetro de red a para CaSc_2O_4 tiene un valor extrapolado de 11.126 Å, mientras que el valor experimental obtenido en la literatura es de 11.123 Å. Algo similar pasa para

b , c y para el volumen de la celda primitiva, lo que confirma que el Sc entró en la estructura del CaV_2O_4 en el sitio del V.

Utilizando el programa VESTA [49] se grafican las estructuras atómicas de CVO_Sc con $x=0$, resultado del refinamiento de Rietveld, y de CaSc_2O_4 , encontrada en la literatura [48]. Además, se usó el programa BondStr [43] para determinar las distancias de los iones de vanadio y escandio a sus vecinos más cercanos.

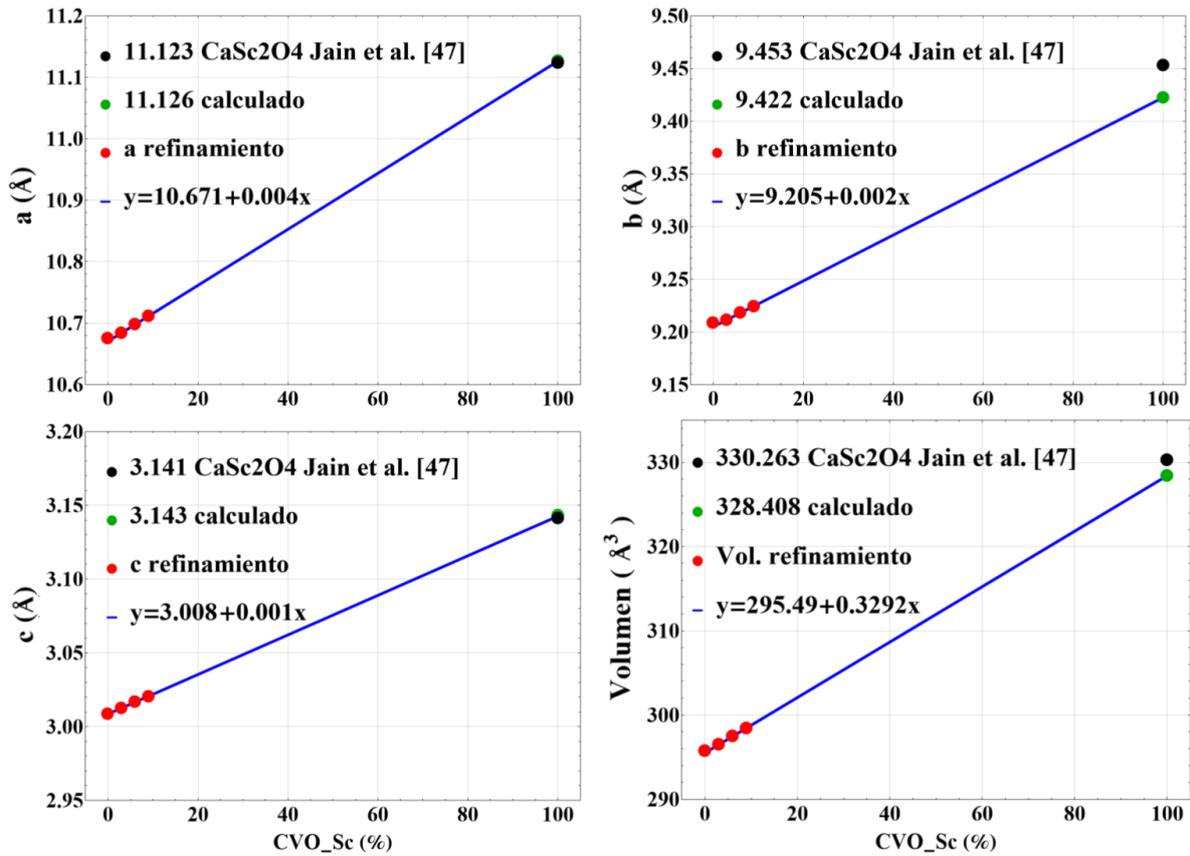


Figura 3.10: Extrapolación lineal de los parámetros de red y el volumen de la celda primitiva de las muestras CVO_Sc encontrados después del refinamiento. El punto negro representa el valor experimental para el sistema CaSc_2O_4 obtenido de la literatura [48], el punto verde es el valor extrapolado, los puntos rojos son datos experimentales y la línea azul es la función de extrapolación.

En la figura 3.11 se ilustran las estructuras atómicas de (a) CVO_Sc con $x=0$ y (b) CaSc_2O_4 , se observa que ambas estructuras tienen gran similitud. El octaedro de oxígenos para el sistema CaV_2O_4 encierra al V^{3+} y en el caso de CaSc_2O_4 al Sc^{3+} , mientras que en ambos casos el Ca se encuentra en el espacio entre octaedros. Los octaedros comparten bordes dentro de las cadenas en zig-zag V_1 y V_2 y comparten esquinas entre las

cadenas en zig-zag V_1 y V_2 . Algo similar pasa en la estructura del CaSc_2O_4 pero en este caso las cadenas en zig-zag son de Sc_1 y Sc_2 .

Para analizar cuantitativamente el cambio en las estructuras atómicas se calcularon las distancias entre los oxígenos O y los vanadios V_1 y V_2 de las muestras CVO_Sc. Se debe recalcar que el octaedro que estos oxígenos forman alrededor de los iones de vanadio es responsable del campo cristalino y el efecto Jahn-Teller. La tabla 3.3 indica las distancias promedio vanadio-oxígeno y vanadio-vanadio (primeros N y segundos NN vecinos más cercanos) que incluyen a los escandios que dopan mismos sitios del vanadio de las muestras CVO_Sc, resultado del refinamiento de Rietveld.

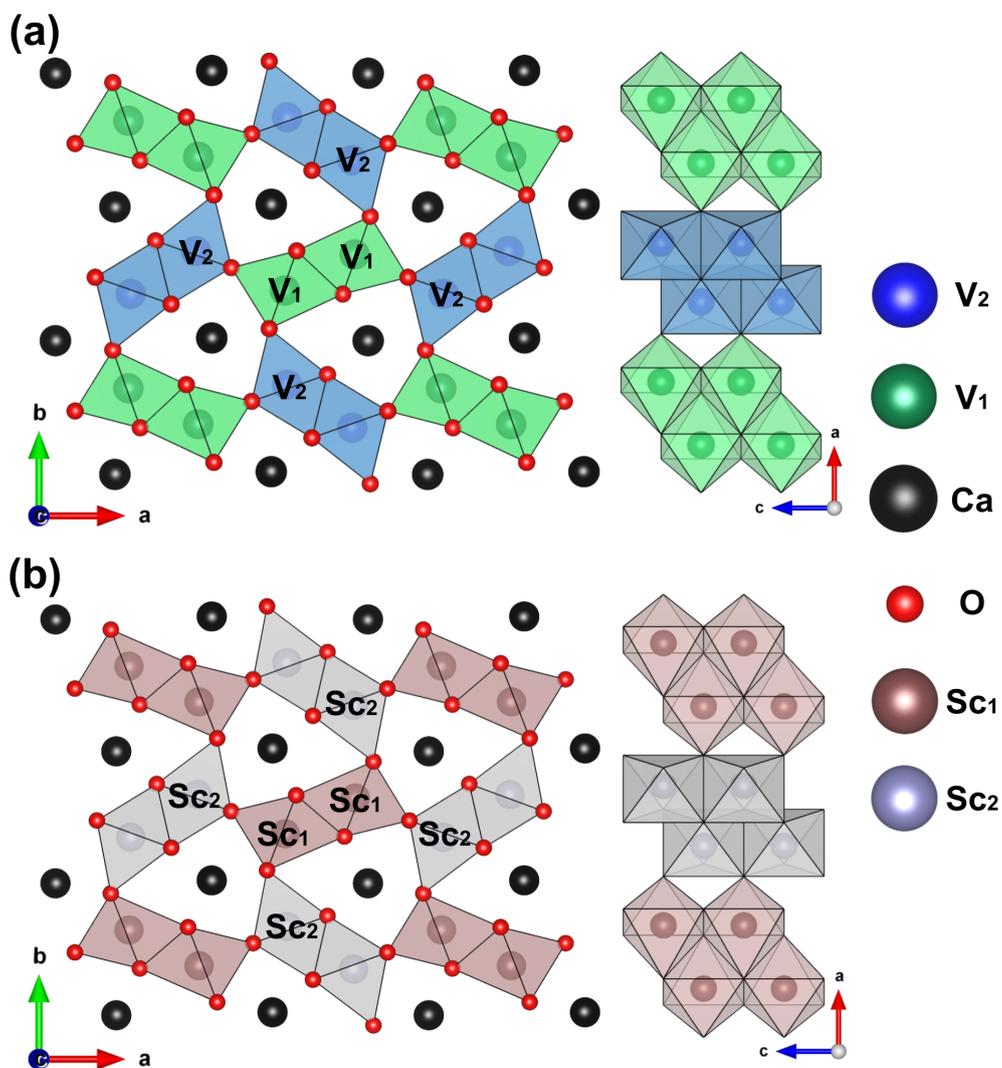


Figura 3.11: Estructuras atómicas de (a) CVO_Sc con $x=0$ y (b) CaSc_2O_4 . De izquierda a derecha se muestran las vistas a lo largo de los ejes correspondientes a los parámetros de red c , b y a y los octaedros de oxígeno encerrando a V y Sc.

Tabla 3.3: Distancias promedio vanadio-oxígeno y vanadio-vanadio (primeros y segundos vecinos más cercanos) que incluyen a los escandios que dopan mismos sitios del vanadio de las muestras CVO_Sc. Entre paréntesis se muestra el error de la última cifra.

	CVO_Sc			
	Distancia (Å)			
	0 %	3 %	6 %	9 %
V ₁ -V _{1N}	3.078(1)	3.081(1)	3.090(1)	3.100(1)
V ₁ -V _{1NN}	5.251(1)	5.257(1)	5.268(1)	5.278(1)
V ₁ -O ₁	2.069(3)	2.072(3)	2.078(3)	2.077(3)
V ₁ -O ₃	1.982(5)	1.991(4)	1.992(5)	2.002(5)
V ₁ -O ₄	2.070(3)	2.070(3)	2.077(3)	2.079(3)
V ₁ -O ₄	1.981(4)	1.981(4)	1.990(4)	1.995(4)
V ₂ -V _{2N}	3.064(1)	3.067(1)	3.072(1)	3.076(1)
V ₂ -V _{2NN}	5.243(1)	5.249(1)	5.257(1)	5.263(1)
V ₂ -O ₁	2.025(5)	2.029(4)	2.031(5)	2.031(5)
V ₂ -O ₂	2.016(4)	2.018(4)	2.024(4)	2.018(4)
V ₂ -O ₂	2.070(4)	2.064(3)	2.073(4)	2.079(4)
V ₂ -O ₃	2.016(3)	2.012(3)	2.013(3)	2.007(3)
V ₁ -V ₂	3.648(1)	3.650(1)	3.650(1)	3.651(1)
V ₁ -V ₂	3.578(2)	3.581(1)	3.585(2)	3.587(2)

De acuerdo a estos valores, los octaedros que contienen a los iones de vanadio V₁ difieren levemente en tamaño a los octaedros de V₂, para la muestra de control y las muestras dopadas de CVO_Sc. Se puede notar que las distancias V-O van aumentando al incrementarse el dopaje para las muestras de CVO_Sc. De igual forma se puede observar que las distancias V-V entre primeros y segundos vecinos también va incrementando. Esta es la misma tendencia que se observa en los parámetros de red (tabla 3.2), que se incrementan con el dopaje. Este aumento en las distancias está relacionado a la diferencia entre los radios iónicos del Sc³⁺ y el V³⁺. Para un número de coordinación 6 el V³⁺ tiene un radio iónico de 0.64 Å mientras que para el Sc³⁺ el radio iónico es de 0.745 Å [18].

Los datos presentados en esta sección confirman la obtención de muestras de CVO_Sc de alta pureza (sin existencia de V₂O₃) y muestran que el Sc ingresó en la estructura en el mismo sitio del V, formando los compuestos CaV_{2(1-x)}Sc_{2x}O₄ de alta calidad.

3.2. Comportamiento Magnético

En esta sección se analizarán las propiedades magnéticas de las muestras CVO_Sc. Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las muestras CVO_Sc se muestran en la figura 3.12. Los datos obtenidos cubren temperaturas que van desde los 52 K hasta los 385 K, bajo la acción de un campo magnético aplicado de 500 Oe. Para estos resultados se utilizaron protocolos de enfriamiento de las muestras sin aplicar campo (ZFC) y aplicándolo (FC). Luego la magnetización se midió mientras se incrementaba la temperatura. En la gráfica se puede observar que no hay diferencias significativas entre las curvas de ZFC y FC. A bajas temperaturas las muestras dopadas presentan un comportamiento paramagnético que se hace notorio con el aumento de la concentración de dopaje.

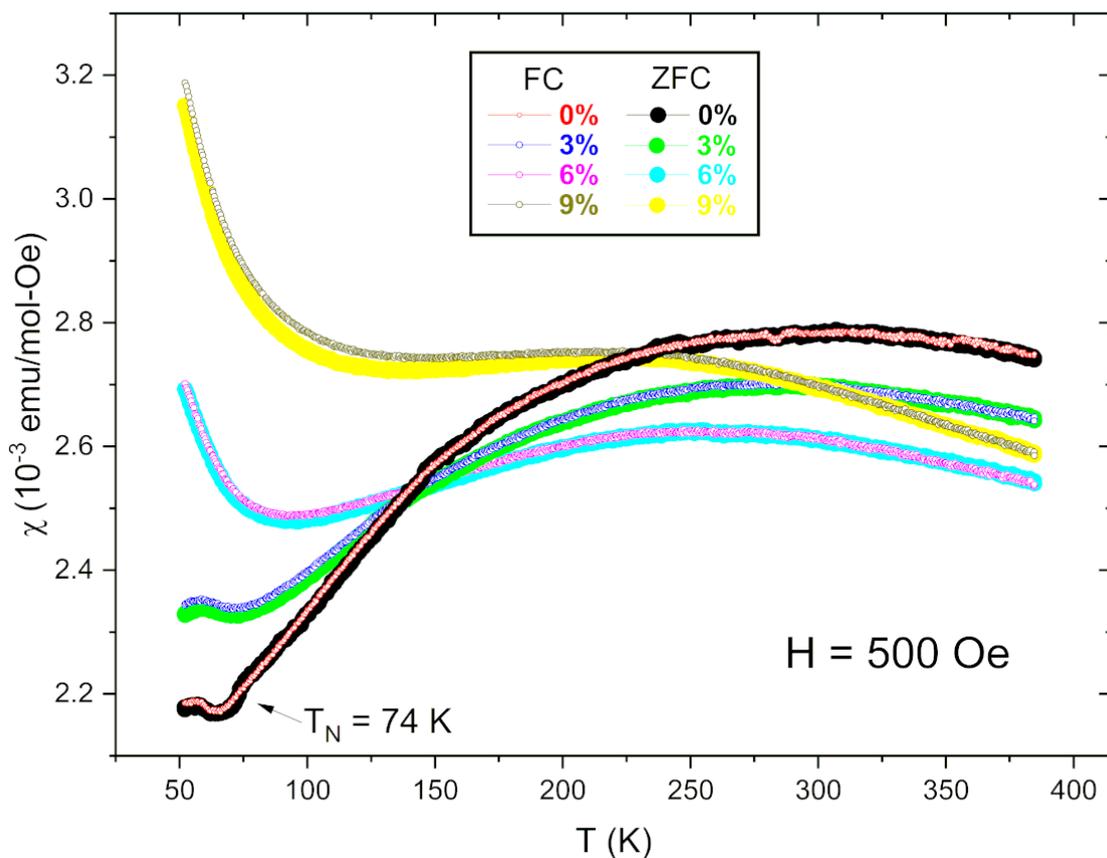


Figura 3.12: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las muestras CVO-Sc medida con un campo aplicado de 500 Oe. Se visualizan los procesos de *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC). En la parte inferior izquierda se señala con una flecha la temperatura de Néel.

Los datos de susceptibilidad obtenidos para la muestra de control (CVO_Sc con $x=0$) son similares a resultados de estudios previos en muestras policristalinas reportados por Guitarra et al. [3] (1.6 a 2.3×10^{-3} emu/mol-Oe), Pieper et al. [5] (1.8 a 2.7×10^{-3} emu/mol-Oe) y Niazi et al. [7] (1.7 a 2.7×10^{-3} emu/mol-Oe). El máximo de susceptibilidad observado cerca de 300 K es un comportamiento característico de sistemas de baja dimensionalidad con interacciones de intercambio mayormente antiferromagnéticas [5, 7, 16].

En la gráfica de susceptibilidad magnética de CVO_Sc con $x=0$ se puede ver un comportamiento lineal de la curva desde 74 K que cambia a una temperatura de 144 K (ver figura 3.12). De acuerdo a la literatura para $T \sim 140$ K el CaV_2O_4 tiene una transición de fase estructural, donde el sistema pasa de una fase monoclinica a una ortorrómbica al subir la temperatura [5, 7]. A 385 K la muestra que tiene la mayor susceptibilidad magnética es la de control, con 2.74×10^{-3} emu/mol-Oe, mientras que la muestra CVO_Sc con $x=6\%$ tiene el menor valor. Por el contrario, a bajas temperaturas el valor mínimo de la susceptibilidad magnética lo tiene la muestra de control con un valor de 2.18×10^{-3} emu/mol-Oe, y aumenta con la concentración de dopante hasta llegar a la muestra CVO_Sc con $x=9\%$ que tiene un valor de 3.2×10^{-3} emu/mol-Oe. La muestra de control presenta su temperatura de Néel a $T_N \sim 74$ K, valor que coincide con la literatura [5, 31].

En la figura 3.12, a bajas temperaturas, se observa que la curva de magnetización va cambiando en relación al aumento de dopaje de Sc. La susceptibilidad magnética es, esencialmente, inversamente proporcional a la temperatura, sobretodo para las muestras CVO_Sc con $x=6\%$ y $x=9\%$. Este tipo de comportamiento es indicativo de una respuesta paramagnética y para su estudio se utilizan aproximaciones como la ley de Curie o su versión extendida, la ley de Curie-Weiss [24]. También se observa que la temperatura a la cual empieza este comportamiento paramagnético va aumentando a medida que crece la concentración de dopaje. Esto implica que el dopaje está introduciendo espines paramagnéticos dentro de la matriz antiferromagnética del CaV_2O_4 .

Para estudiar las muestras CVO_Sc dopadas se realizó un ajuste de las curvas uti-

lizando una combinación lineal, que incluye la ley de Curie-Weiss y el comportamiento magnético del compuesto de control. Debido a que las curvas de ZFC y FC tienen características similares, se utilizó únicamente los datos de FC con un campo aplicado de 500 Oe para realizar los ajustes para cada concentración de dopaje.

El modelo matemático utilizado para caracterizar el comportamiento magnético de las muestras es el siguiente

$$\chi(T) = a \chi_0(T) + b \frac{C}{T - \theta_{CW}}. \quad (3.1)$$

donde $\chi_0(T)$ representa el comportamiento magnético de la muestra de control, CVO-Sc con $x=0$. El parámetro a es un factor de escala que muestra cuánto se ve afectada la respuesta magnética en la escalera de espín antiferromagnética $\mathbf{S} = 1$ mientras se va aumentando la concentración de dopaje. Dado que se modelará a los compuestos dopados como una superposición del compuesto sin dopar más espines paramagnéticos, es esperable que a no se aleje demasiado del valor $a = 1$. Por lo tanto, para mantener la simplicidad del modelo, despreciamos la dependencia de a con la temperatura y se lo deja solo como un factor de escala.

La segunda parte de la ecuación 3.1 modela las impurezas paramagnéticas que entran en el sistema utilizando la ley Curie-Weiss. Para entender el funcionamiento del modelo hay que tener en cuenta que el Sc^{3+} tiene espín cero, haciendo que la escalera de espín antiferromagnética presente vacancias como se muestra en la figura 3.13(a). La ecuación 3.1 considera que el espín cero de estas vacancias fue modelado mediante dos espines efectivos de valor $\mathbf{S}_{eff} = 1$ alineados de forma antiparalela entre sí. En la figura 3.13(b) se muestran los espines de color azul y verde apareados en el sitio de la vacancia. Bajo esta consideración, a campo magnético cero no se está alterando la magnetización del sistema. Uno de estos espines efectivos (espín azul en la vacancia de la figura 3.13(b)) se lo asocia a la matriz antiferromagnética y tendrá el mismo comportamiento que los espines presentes en la muestra de control. Al aplicar campo magnético se permitirá que el segundo espín (espín verde en la vacancia de la figura 3.13(b) y (c)) se oriente gradualmente en la dirección del campo aplicado por lo cual este espín efectivo $\mathbf{S}_{eff} = 1$ se

asocia a la señal paramagnética (ver figura 3.13(c)). Por lo tanto se asume que existe un espín paramagnético con $\mathbf{S}_{eff} = 1$. Cabe aclarar que estas consideraciones son del modelo matemático, físicamente este comportamiento puede estar vinculado al efecto colectivo de los espines restantes de la matriz antiferromagnética al incluir las vacancias de Sc. Teniendo en cuenta que la señal paramagnética se puede asociar al comportamiento del espín paramagnético efectivo se puede fijar la constante de Curie-Weiss, C , utilizando

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2\mu_B^2}{3k}, \quad (3.2)$$

teniendo en cuenta que el sistema tiene espín $\mathbf{S}_{eff} = 1$, por lo que usando $\mu_{eff} = g\sqrt{\mathbf{S}_{eff}(\mathbf{S}_{eff} + 1)}$, con un factor de Landé de $g \approx 2$, se obtiene un $\mu_{eff} = 2.83$. Tanto los parámetros a y b como la temperatura de Curie-Weiss, θ_{CW} , se ajustan dentro del modelo. Con lo explicado, el parámetro b indica la concentración molar de espines paramagnéticos en las muestras dopadas.

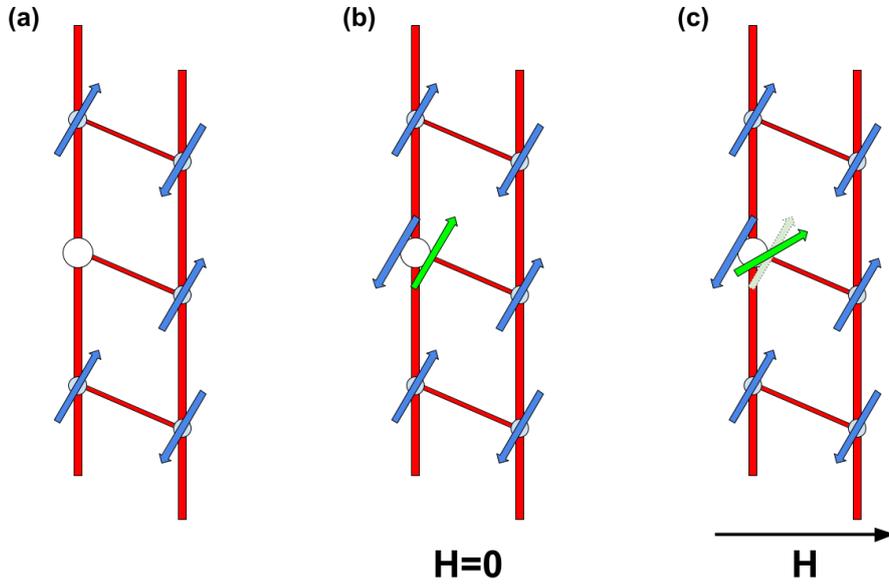


Figura 3.13: Interpretación del modelo matemático propuesto para caracterizar las impurezas paramagnéticas. (a) Vacancia introducida por los iones de Sc^{3+} . (b) Vacancia modelada como espín antiferromagnético y espín paramagnético apareados, en un campo $H = 0$. (c) Vacancia modelada bajo la acción de un campo magnético aplicado.

$\chi_0(T)$ representa las interacciones antiferromagnéticas del sistema CaV_2O_4 y por ende los comportamientos como escalera de espín $\mathbf{S} = 1$ a baja temperatura y cadena en

zig-zag de espín $S = 1$ a alta temperatura. Dada la complejidad del sistema, no hay expresiones analíticas para modelar $\chi_0(T)$. Entonces, la descripción fenomenológica de $\chi_0(T)$ se encontró al ajustar la curva de susceptibilidad magnética versus temperatura del compuesto de control utilizando un polinomio de séptimo grado,

$$\chi_0(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 + a_6T^6 + a_7T^7. \quad (3.3)$$

En la figura 3.14 se muestra el ajuste polinomial realizado y los valores encontrados para los parámetros de ajuste.

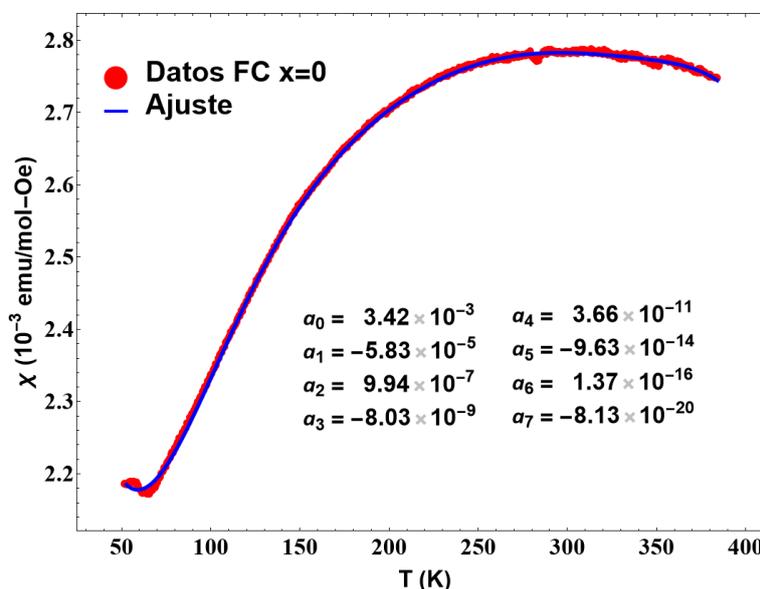


Figura 3.14: Ajuste polinomial de la susceptibilidad magnética FC en función de la temperatura de la muestra de control. En la parte inferior derecha se muestran los valores encontrados de los parámetros de ajuste.

Una vez encontrada la expresión para $\chi_0(T)$, se la utilizó conjuntamente con la expresión 3.1 para ajustar las curvas de las muestras CVO-Sc dopadas. La figura 3.15 muestra los ajustes realizados a las mediciones de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras CVO-Sc dopadas, donde se observan buenos resultados a pesar de la simplicidad del modelo. Esto es especialmente cierto para las muestras con $x=6\%$ y $x=9\%$, donde el comportamiento paramagnético a bajas temperaturas es más notable. Para la muestra con $x=3\%$ no se observa completamente un comportamiento paramagnético por lo que la curva no se ajusta correctamente, lo que se debe a la presencia de pocos espines

paramagnéticos por el bajo dopaje. En cambio, a temperaturas altas la muestra de 3% se ajusta mejor debido a que posee un comportamiento similar a la muestra de control.

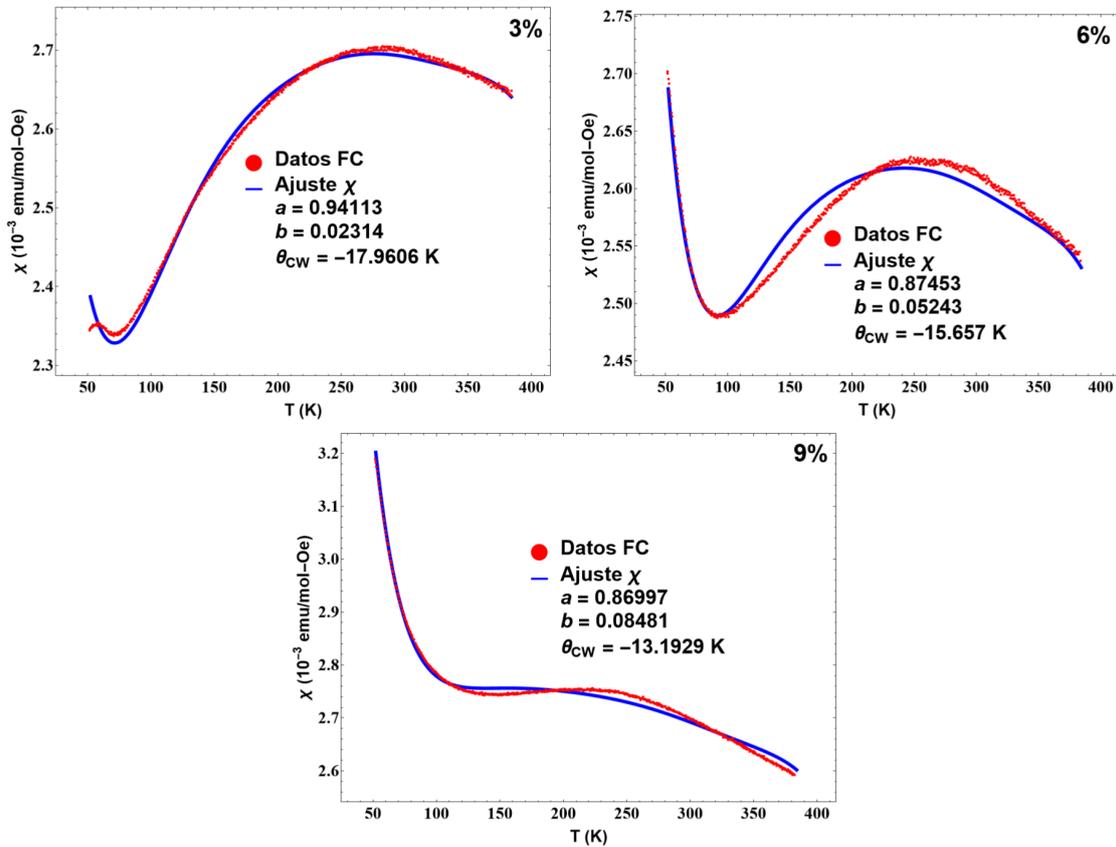


Figura 3.15: Ajuste de las mediciones de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras CVO_Sc dopadas utilizando la ley Curie-Weiss.

En la tabla 3.4 se resumen los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes para las muestras CVO_Sc dopadas. El parámetro a va disminuyendo lentamente conforme la concentración de dopante va aumentando. Sin embargo, se mantiene cercano a 1, como se espera si el dopaje no es excesivamente grande. Lo contrario ocurre para el parámetro b .

Tabla 3.4: Parámetros de ajuste encontrados para la curva de susceptibilidad magnética versus temperatura de las muestras CVO_Sc dopadas. Entre paréntesis se ubica el error estándar de la última cifra.

	CVO_Sc		
	3%	6%	9%
a	0.9411(4)	0.8745(2)	0.8699(5)
b	0.0231(4)	0.0524(3)	0.0848(5)
θ_{CW} (K)	-18.0 ± 1.4	-15.7 ± 0.2	-13.2 ± 0.4

En la figura 3.16, se destaca que el valor de b crece linealmente con el dopaje de Sc. Esto indica que efectivamente cada Sc introduce espines paramagnéticos en el sistema. Sin embargo, el valor esperable para el modelo propuesto para el $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$ sería $b_{teo} = 2x$ (los datos utilizados son de la susceptibilidad molar por fórmula unidad). Notablemente, en la gráfica 3.16, se muestra que el ajuste lineal del parámetro b_{exp} tiene un valor de la pendiente de ~ 1 , la mitad de lo esperado. La evidente discrepancia entre las rectas b_{teo} y b_{exp} , aseguran que los datos obtenidos corresponden a $b = x$. Estas gráficas demuestran que el porcentaje de dopaje en el sistema está ligado proporcionalmente al comportamiento paramagnético del sistema, pero los datos experimentales muestra que cada espín efectivo $S_{eff} = 1$ en los sitios de Sc solo tienen la mitad de la susceptibilidad esperada.

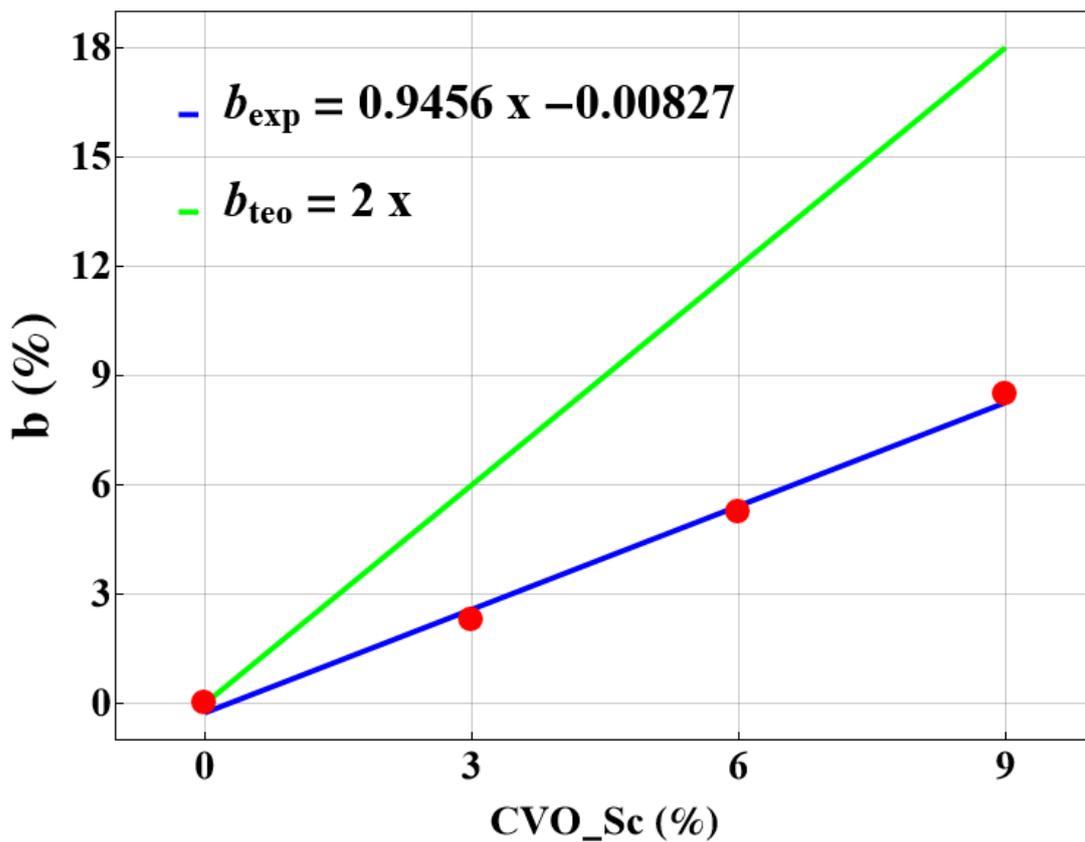


Figura 3.16: Parámetro b en función de la concentración de dopante. Los puntos rojos representan los valores del parámetro b obtenidos después del ajuste realizado a las curvas de susceptibilidad magnética. Estos valores fueron ajustados linealmente, b_{exp} (línea azul) y son comparados con la curva b_{teo} que representa el comportamiento teórico de b (línea verde).

Por ende, los resultados del estudio del comportamiento paramagnético de las muestras dopadas plantean la pregunta de por qué no se observa el factor dos en la susceptibilidad esperada. Se podría pensar que el valor de C debería ser la mitad, por lo tanto $\mu_{eff} = 1.42$, lo cual no da algún valor razonable de espín y por lo tanto no tiene algún sentido físico. De esta manera, efectivamente estamos observando la mitad de la susceptibilidad magnética. Algunas de las causas para este comportamiento magnético pueden estar asociadas a efectos colectivos que pueden deberse a efectos de apantallamiento o incluso a la ligadura entre los espines efectivos apareados.

Al modelar las vacancias como dos espines efectivos alineados de forma antiparalela entre sí, se debería tener en cuenta la interacción que existe entre estos dos espines. De acuerdo a esto, el espín asociado a la señal paramagnética no se comportaría exactamente como un espín libre, que es lo que tiene en consideración la ley de Curie-Weiss. El espín efectivo asociado a la matriz antiferromagnética influiría en el espín efectivo paramagnético intentando retenerlo en la dirección antiparalela cuando se aplica un campo externo. Por lo tanto, la señal paramagnética modelada con el espín paramagnético disminuiría, por lo que es razonable que la susceptibilidad también disminuya.

En la susceptibilidad magnética de Curie-Weiss, el valor de θ_{CW} está relacionado con la intensidad del campo molecular, que puede considerarse como un indicador aproximado de la interacción entre los espines paramagnéticos. Los valores negativos de θ_{CW} implican interacciones antiferromagnéticas. En el caso específico de los resultados de este trabajo, se obtuvieron valores de θ_{CW} negativos que implican la existencia de interacciones antiferromagnéticas a distancia entre los espines efectivos paramagnéticos en diferentes sitios de dopantes de Sc. Este resultado sorprende porque los dopantes de Sc se encuentran separados por varios escalones. Sin embargo, estas interacciones no son grandes lo cual se ve evidenciado en los valores pequeños de θ_{CW} del orden de 15 K.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio de las propiedades magnéticas del sistema CaV_2O_4 dopado con Sc. Para la preparación de las muestras se realizaron tres procesos diferentes, dos para preparar las muestras de los compuestos nominalmente descritos como $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (CSVO) y uno para $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$ (CVO_Sc) con distintas concentraciones x .

Para verificar la formación de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Los patrones de difracción ajustados mediante el refinamiento de Rietveld mostraron que el Sc no estaba reemplazando al Ca sino al V en la estructura del sistema. Esto dio como resultado la aparición de picos de impurezas de V_2O_3 cuya intensidad es proporcional a la concentración de dopante para las muestras CSVO.

En razón a estos resultados, se replanteó el proceso para la preparación de CVO_Sc, considerando que el Sc entra en el sitio del V. En este procedimiento de sinterización de muestras se realizó un proceso de cocción más exhaustivo a bajas temperaturas. Los patrones de difracción resultantes del experimento CVO_Sc no presentan impurezas y a partir del refinamiento de Rietveld se confirma la obtención de muestras que tiene una fase pura de tipo CaV_2O_4 dopada con Sc. Además, al relacionar características estructurales de las muestras CVO_Sc con el compuesto CaSc_2O_4 se verifica que el Sc entró completamente en el sistema.

Los resultados de las mediciones de susceptibilidad magnética dan evidencia que la

muestra CVO_Sc con $x=0$ tiene un comportamiento similar a estudios encontrados en la literatura. A 145 K existe una transición de una fase ortorrómbica a una monoclinica, lo que da como resultado que a temperaturas mayores de 145 K se forme un sistema de cadena de espín $\mathbf{S} = 1$ en zig-zag y a temperaturas menores de 145 K un sistema de escalera de espín $\mathbf{S} = 1$ con interacciones antiferromagnéticas. A bajas temperaturas, debajo de 74 K, se observa un cambio en el comportamiento de la susceptibilidad asociado a la temperatura de Néel.

Con respecto a las muestras dopadas, su susceptibilidad magnética se modela utilizando una combinación lineal del comportamiento magnético del compuesto de control más impurezas paramagnéticas que dependen del porcentaje de dopante. De acuerdo al ajuste realizado con la ley Curie-Weiss para modelar las impurezas paramagnéticas, se obtiene que el número de espines efectivos paramagnéticos es proporcional al dopaje de Sc.

Notablemente, dado que el Sc^{3+} tiene espín cero interpretamos estos resultados como la interacción de dos espines efectivos con $\mathbf{S}_{eff} = 1$, el primero asociado a la matriz antiferromagnética y el segundo a la señal paramagnética, más efectos colectivos que se puedan generar pero la susceptibilidad encontrada es solo la mitad de la esperada. Este resultado se interpreta como evidencia de las interacciones presentes en el sistema, donde el campo externo compite contra el acoplamiento interno entre dos espines efectivos del sitio del Sc.

Estudios futuros consideran el análisis de las propiedades eléctricas de las muestras CVO_Sc. Como comentario final el estudio experimental de estos compuestos nos muestran de primera mano propiedades físicas inusuales que pueden ser corroboradas con la teoría o que pueden dar pie a nuevas investigaciones. Esta es solo una de las razones de la relevancia del estudio experimental de la materia.

Bibliografía

- [1] P. G. Radaelli, *New Journal of Physics* **7**, 53 (2005).
- [2] T. Watanabe et al., *Phys. Rev. B* **98**, 094427 (2018).
- [3] S. R. Guitarra, A. Caneiro, and D. Niebieskikwiat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **392**, 63 (2015).
- [4] G. W. Chern and N. Perkins, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **80**, 1 (2009).
- [5] O. Pieper et al., *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79** (2009).
- [6] X. Zong et al., *Phys. Rev. B* **77**, 014412 (2008).
- [7] A. Niazi et al., *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79** (2009).
- [8] H. Sakurai, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **78**, 1 (2008).
- [9] H. Takeda, M. Itoh, and H. Sakurai, *Journal of Physics: Conference Series* **200**, 012200 (2010).
- [10] X. Xu et al., *Composites Part B: Engineering* **178**, 107491 (2019).
- [11] Z. PY et al., *Journal of Alloys and Compounds* **455**, 465 (2008).
- [12] W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, and R. Cai, *Electrochemistry Communications* **10**, 1647 (2008).

- [13] S. Bhuvaneshwari, U. Varadaraju, R. Gopalan, and R. Prakash, *Electrochimica Acta* **301**, 342 (2019).
- [14] Y. S. Tang et al., *Phys. Rev. B* **103**, 174102 (2021).
- [15] N. M. Filatov, S. A. Belyakov, Y. V. Novikova, and L. A. Dunyushkina, *International Journal of Hydrogen Energy* **48**, 22649 (2023), *Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten and Solid State Electrolytes: Hydrogen-related Aspects*.
- [16] S. R. Guitarra, *Propiedades eléctricas y magnéticas del sistema de baja dimensionalidad CaV₂O₄ dopado con Itrio*, Master's thesis, Universidad San Francisco de Quito, 2011.
- [17] A. Wells, *Química inorgánica estructural*, Reverté, 1978.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
- [19] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [20] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, OUP Oxford, 2001.
- [21] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [22] H. Köppel, D. Yarkony, and H. Barentzen, *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, Springer Series in Chemical Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [23] I. B. Bersuker, *Chemical Reviews* **121**, 1463 (2021), PMID: 33353296.
- [24] S. Mugiraneza and A. M. Hallas, *Communications Physics* **5** (2022).
- [25] B. Cullity and C. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, 2011.
- [26] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-optical Recording*, Cambridge University Press, 1995.

- [27] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter, *Introduction to Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, 3 edition, 2018.
- [28] P. A. M. Dirac, Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **123**, 714 (1929).
- [29] K. Buschow and F. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Focus on biotechnology, Springer US, 2003.
- [30] D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, 2014.
- [31] N. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2010.
- [32] C. Kittel, J. Peris, and J. de la Rubia Pacheco, *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté, 1995.
- [33] A. Buekenhoudt, A. Kovalevsky, J. Luyten, and F. Snijkers, 1.11 - basic aspects in inorganic membrane preparation, in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, edited by E. Drioli and L. Giorno, pages 217–252, Elsevier, Oxford, 2010.
- [34] A. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [35] J. P. Cline, M. H. Mendenhall, D. Black, D. Windover, and A. Henins, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology **120**, 173 (2015).
- [36] W. H. BRAGG, Nature **91**, 477 (1913).
- [37] H. M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).
- [38] R. Young, *The Rietveld Method*, IUCr monographs on crystallography, Oxford University Press, 1995.
- [39] R. Dinnebier, A. Leineweber, and J. Evans, *Rietveld Refinement: Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using TOPAS*, De Gruyter STEM, De Gruyter, 2018.

- [40] V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer US, 2005.
- [41] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **32**, 36 (1999).
- [42] J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis, in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, volume 127, Toulouse, France], 1990.
- [43] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55 (1993).
- [44] J. Hastings, L. Corliss, W. Kunnmann, and S. La Placa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 1089 (1967).
- [45] J. yi Xiang, X. Wang, G. shang Pei, Q. yun Huang, and X. wei Lü, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **28**, 1462 (2021).
- [46] J. S. Revathy, N. S. C. Priya, K. Sandhya, and D. N. Rajendran, *Bulletin of Materials Science* **44** (2021).
- [47] J. R. CARTER and R. S. FEIGELSON, *Journal of the American Ceramic Society* **47**, 141 (1964).
- [48] A. Jain et al., *APL Materials* **1**, 011002 (2013).
- [49] K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **41**, 653 (2008).

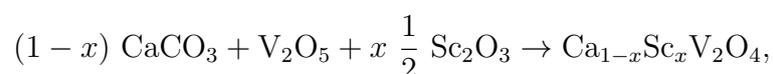
Anexos

Anexo A

Cálculos estequiométricos

A.1. Muestras CSVO

Los cálculos estequiométricos realizados para obtener 1.0 gramos de muestra CSVO de acuerdo a la reacción



se muestran a continuación:

- Se calculan las masas molares de los precursores

$$M\text{CaCO}_3 = m\text{Ca} + m\text{C} + 3 \cdot m\text{O} = 40.078 + 12.0107 + 3 \cdot 15.9994$$

$$M\text{CaCO}_3 = 100.0869 \text{ g/mol}$$

$$M\text{V}_2\text{O}_5 = 2 \cdot m\text{V} + 5 \cdot m\text{O} = 2 \cdot 50.9415 + 5 \cdot 15.9994$$

$$M\text{V}_2\text{O}_5 = 181.8800 \text{ g/mol}$$

$$M\text{Sc}_2\text{O}_3 = 2 \cdot m\text{Sc} + 3 \cdot m\text{O} = 2 \cdot 44.9559 + 3 \cdot 15.9994$$

$$M\text{Sc}_2\text{O}_3 = 137.9100 \text{ g/mol}$$

- Se calculó la masa molar del compuesto final $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ teniendo en cuenta que

$$0\% \leq x \leq 25\%$$

$$MCSVO = (1 - x) \cdot Ca + x \cdot Sc + 2 \cdot V + 4 \cdot O$$

- Se calculó la masa necesaria de cada precursor teniendo en cuenta la reacción descrita anteriormente.

$$m_{CaCO_3} = \frac{1 \cdot (1 - x) \cdot M_{CaCO_3}}{MCSVO}$$

$$m_{V_2O_5} = \frac{1 \cdot 1 \cdot M_{V_2O_5}}{MCSVO}$$

$$m_{Sc_2O_3} = \frac{1 \cdot 0.5 x \cdot M_{Sc_2O_3}}{MCSVO}$$

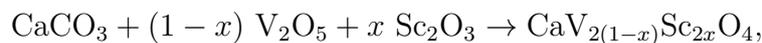
En la tabla A.1 se presentan las masas de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CSVO.

Tabla A.1: Masa de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CSVO.

x	Sc ₂ O ₃ (g)	CaCO ₃ (g)	V ₂ O ₅ (g)
0%	0.0000	0.4860	0.8831
3%	0.0100	0.4710	0.8825
5%	0.0167	0.4611	0.8820
6%	0.0201	0.4562	0.8818
7%	0.0234	0.4512	0.8816
9%	0.0301	0.4413	0.8812
10%	0.0334	0.4363	0.8810
15%	0.0500	0.4116	0.8800
20%	0.0666	0.3869	0.8789
25%	0.0832	0.3623	0.8779

A.2. Muestras CVO_Sc

Los cálculos estequiométricos realizados para obtener 1.0 gramos de muestra CVO_Sc de acuerdo a la reacción



se muestran a continuación:

- Se calculan las masas molares de los precursores

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100.0869 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{V}_2\text{O}_5} = 181.8800 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = 137.9100 \text{ g/mol}$$

- Se calculó la masa molar del compuesto final $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Sc}_{2x}\text{O}_4$ teniendo en cuenta que $0\% \leq x \leq 9\%$

$$M_{\text{CVO_Sc}} = \text{Ca} + 2x \cdot \text{Sc} + 2(1-x) \cdot \text{V} + 4 \cdot \text{O}$$

- Se calculó la masa necesaria de cada precursor teniendo en cuenta la reacción descrita anteriormente.

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{1 \cdot 1 \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CVO_Sc}}}$$

$$m_{\text{V}_2\text{O}_5} = \frac{1 \cdot (1-x) \cdot M_{\text{V}_2\text{O}_5}}{M_{\text{CVO_Sc}}}$$

$$m_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = \frac{1 \cdot x \cdot M_{\text{Sc}_2\text{O}_3}}{M_{\text{CVO_Sc}}}$$

En la tabla A.2 se presentan las masas de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CVO_Sc.

Tabla A.2: Masa de los precursores para obtener 1.0 gramos de las muestras CVO_Sc.

x	Sc ₂ O ₃ (g)	CaCO ₃ (g)	V ₂ O ₅ (g)
0%	0.0000	0.4860	0.8831
3%	0.0201	0.4868	0.8581
6%	0.0403	0.4877	0.8330
9%	0.0606	0.4885	0.8078

Anexo B

Resultados de la difracción de rayos

X

B.1. Muestras CSVO_a

Tratamiento térmico a bajas temperaturas (Mufla)

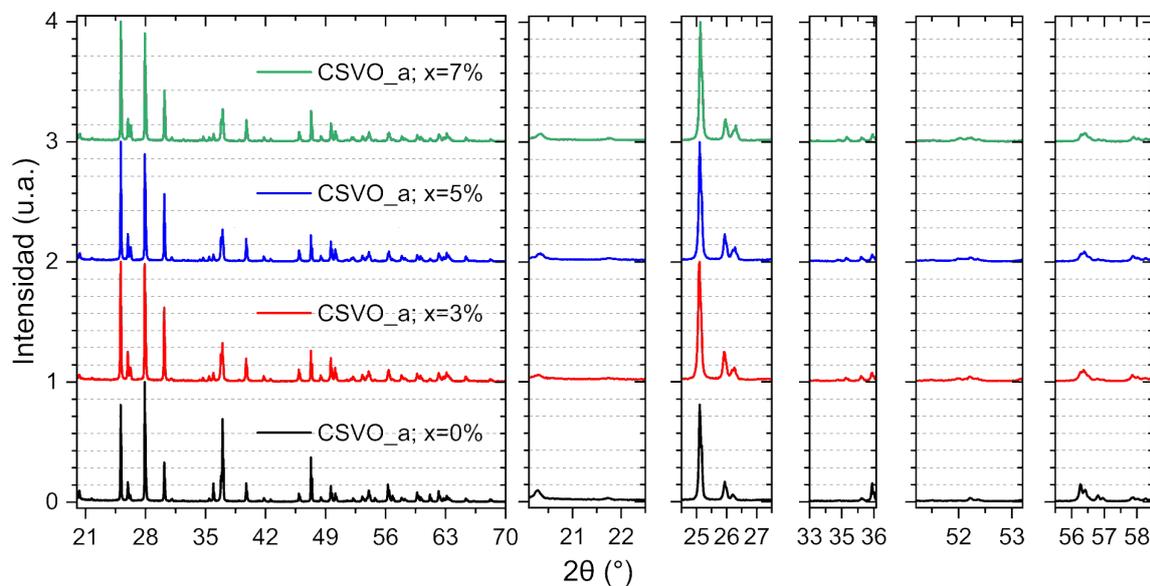


Figura B.1: las muestras $0.0 \leq x \leq 0.07$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas.

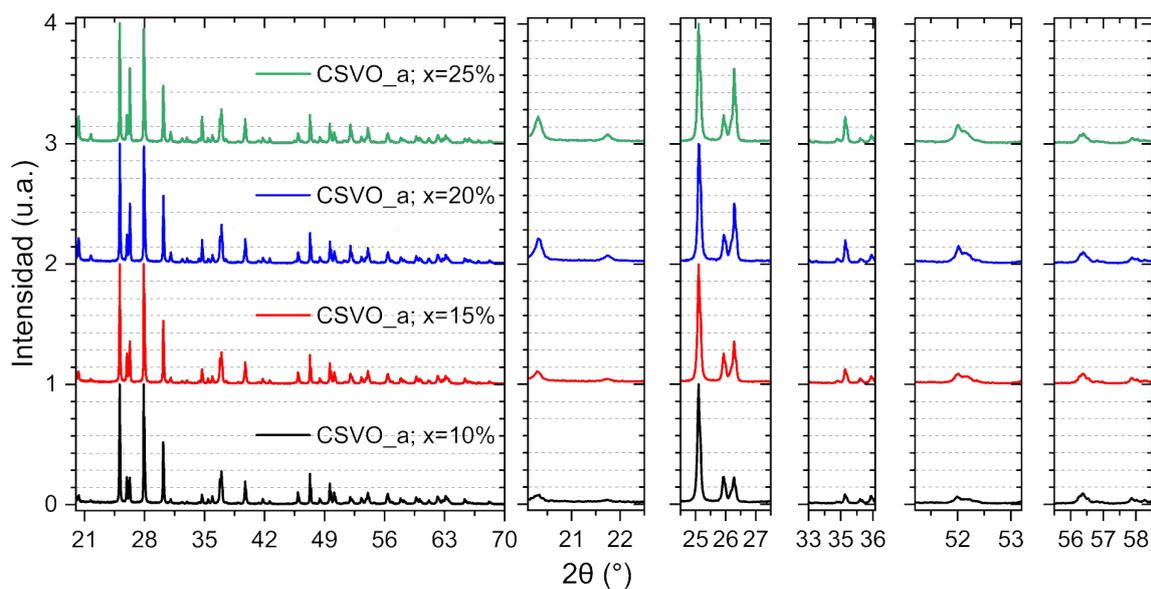


Figura B.2: las muestras $0.10 \leq x \leq 0.25$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas.

Tratamiento térmico a altas temperaturas (Horno)

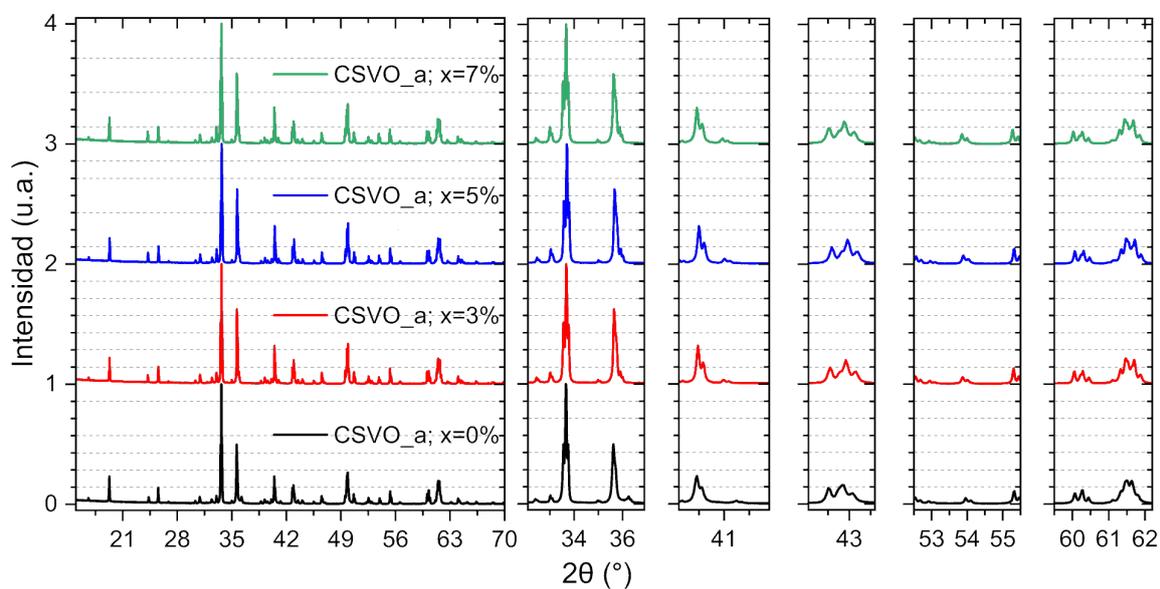


Figura B.3: las muestras $0.0 \leq x \leq 0.07$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a altas temperaturas.

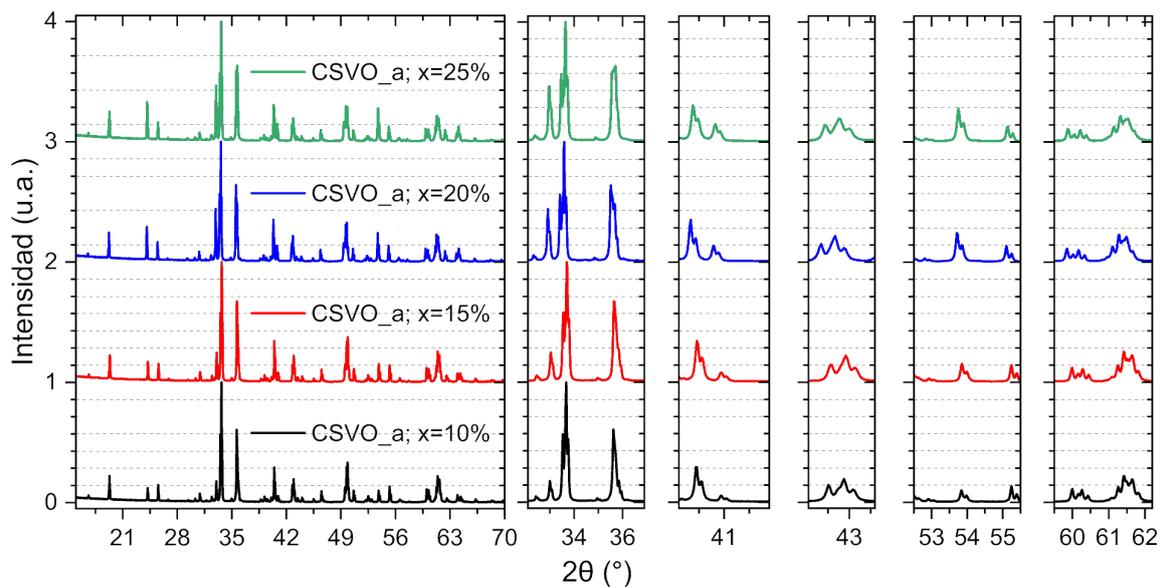


Figura B.4: las muestras $0.10 \leq x \leq 0.25$ del experimento CScVO-1 después del tratamiento térmico a altas temperaturas.

B.2. Muestras CSVO_b

Tratamiento térmico a bajas temperaturas (Mufla)

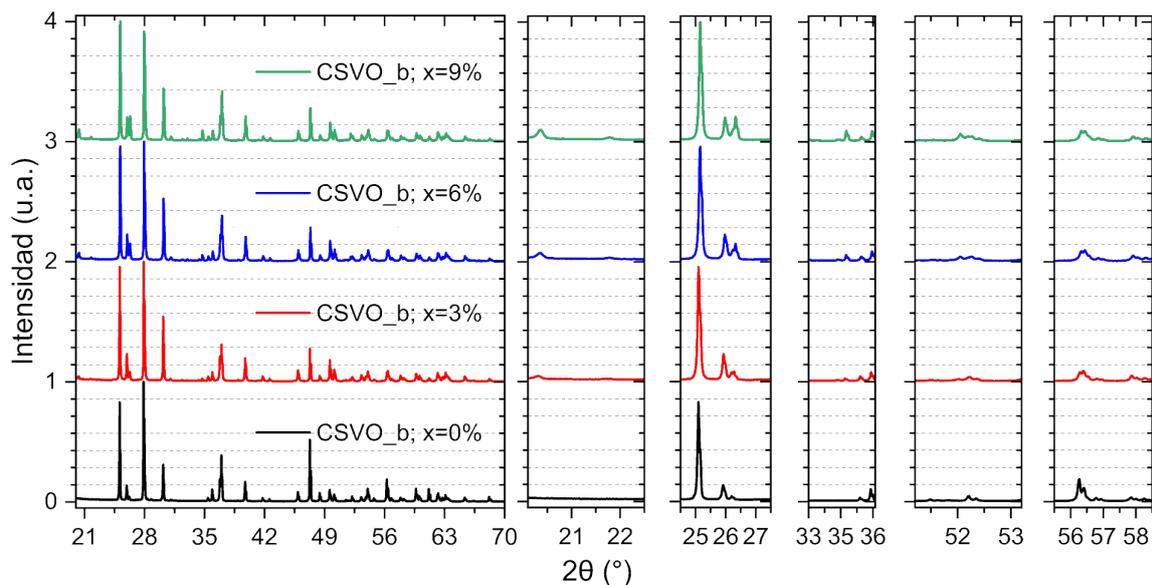


Figura B.5: las muestras $0.0 \leq x \leq 0.09$ del experimento CScVO-2 después del tratamiento térmico a bajas temperaturas.

Tratamiento térmico a altas temperaturas (Horno)

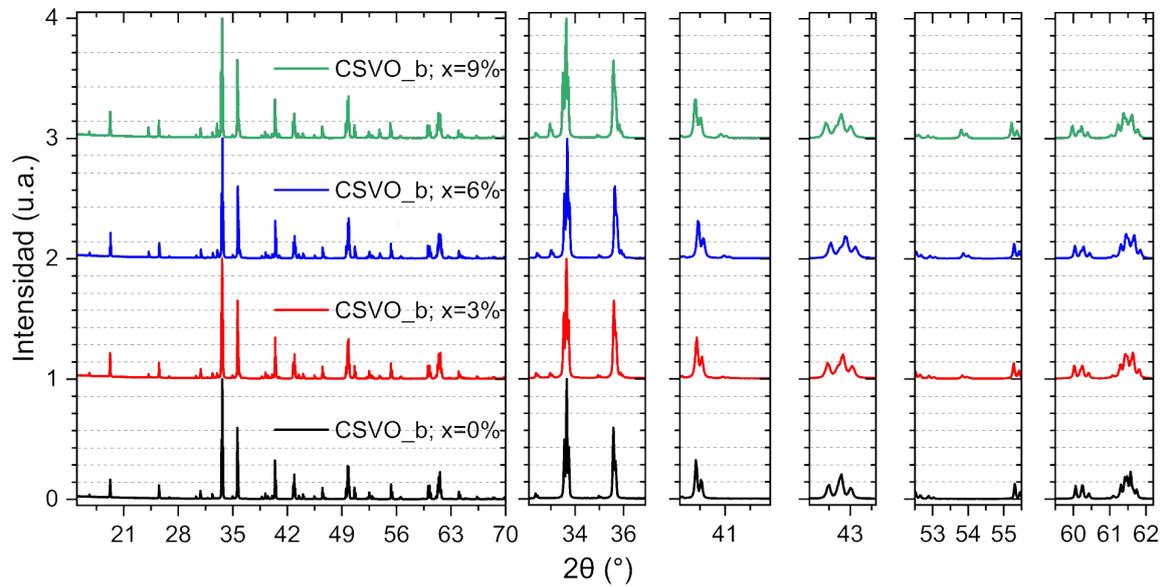


Figura B.6: las muestras $0.0 \leq x \leq 0.09$ del experimento CScVO-2 después del tratamiento térmico a altas temperaturas.