

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Posgrados

**Frustración magnética inducida por dopaje con Cr^{3+} en
 CaV_2O_4**

Proyecto de investigación

Alejandro David Erazo Guachamin

Director de tesis: Dario Niebieskikwiat, Ph.D

Co-director de tesis: Silvana Guitarra, Ph.D

Maestría en Física

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

Quito, Diciembre 2023

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Posgrados

Hoja de calificación de trabajo de titulación

Frustración magnética inducida por dopaje con Cr^{3+} en CaV_2O_4 **Alejandro David Erazo Guachamin**

Nombre del director de tesis:

Dario Niebieskikwiat, Ph.D

Calificación:

Firma:

TeX online

Diciembre 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 el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante:

Nombres y apellidos:

Alejandro David Erazo Guachamin

Código:

00325187

Cédula de identidad:

1722291117

Lugar y fecha:

Quito Diciembre del 2023

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi madre por haberme apoyado siempre en las buenas y en las malas.

Resumen

En este trabajo se sintetizó mediante el método de reacción de estado sólido, el compuesto de vanadato de calcio dopado con cromo, $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. Las muestras fueron dopadas entre $x=0$ y 6%. Finalmente, se estudiaron sus propiedades estructurales y magnéticas.

Diferentes procesos térmicos aplicados para su elaboración permitieron obtener muestras con una mínima cantidad de impureza de V_2O_3 (alrededor del 1%), lo que fue corroborado mediante el análisis de difracción de rayos x y el refinamiento Rietveld. Los resultados estructurales muestran la disminución en los parámetros de red, así como el cambio en las distancias V-V y V-O en la estructura cristalina al incrementar el dopante.

La susceptibilidad magnética muestra que el compuesto presenta una transición de fase hacia un estado ordenado antiferromagnético por debajo de T_N , que es más evidente para los compuestos dopados. La temperatura de Néel obtenida para el CaV_2O_4 presenta valores similares a los reportados en estudios previos. Sin embargo, el incremento de electrones debido al dopaje con Cr^{3+} produce un incremento de la susceptibilidad magnética de las muestras. Adicionalmente, el dopaje con Cr da lugar a una disminución de la temperatura de Néel. Esto está relacionado a la frustración magnética que introduce el Cr^{3+} en el compuesto, debido a que los octaedros de oxígeno en el entorno del Cr^{3+} disminuyen su distorsión estructural, dando lugar a un cambio en la ocupación electrónica de los orbitales 3d del V alterando de esta manera las interacciones entre los iones magnéticos.

Abstract

In this work, the chromium-doped calcium vanadate compound, $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, was synthesized by the solid-state reaction method. The samples were doped between $x=0$ and 6%. Finally, its structural and magnetic properties were studied.

Different thermal processes applied for its preparation allowed us to obtain samples with a minimum amount of V_2O_3 impurity (around 1%), which was corroborated by x-ray diffraction analysis and Rietveld refinement. The structural results show the decrease in the lattice parameters, as well as the change of the V-V and V-O distances in the crystal structure with increasing doping level.

The magnetic susceptibility shows that the compound exhibits a phase transition towards an antiferromagnetic ordered state below T_N , which is more evident for doped compounds. The Néel temperature obtained for CaV_2O_4 presents values similar to those reported in previous studies. However, the increase in electrons due to doping with Cr^{3+} produces an increase in the magnetic susceptibility of the samples. Additionally, Cr doping results in a decrease in the Néel temperature. This is related to the magnetic frustration that the Cr^{3+} introduces into the compound, since the oxygen octahedra in the environment of the Cr^{3+} reduce their structural distortion, giving rise to a change in the electronic occupation of the 3d orbitals of the V, thus altering the interactions between the magnetic ions.

Índice general

Resumen	5
Abstract	6
1. Introducción	9
1.1. Motivación de la investigación	9
1.2. Estructura electrónica	14
1.3. Campo Cristalino	16
1.4. Efecto Jahn-Teller	18
1.5. Interacciones magnéticas	19
1.5.1. Interacción dipolar magnética	20
1.5.2. Interacciones de intercambio	21
1.5.3. Intercambio Directo	23
1.6. Magnetismo	23
1.6.1. Paramagnetismo	23
1.6.2. Antiferromagnetismo	24
1.6.3. Magnetismo del CaV_2O_4	25
2. Detalles experimentales	29
2.1. Elaboración de las muestras	30
2.1.1. Proceso A	31
2.1.2. Proceso B	33
2.1.3. Proceso C	36
2.2. Instrumentación	38
2.2.1. Difracción de rayos x	38
2.2.2. Refinamiento Rietveld	38
2.2.3. Mediciones Magnéticas	39
3. Resultados	41
3.1. Resultados de elaboración del compuesto	41
3.1.1. Resultados Proceso A	41

3.1.2.	Resultados Proceso B	45
3.1.3.	Resultados Proceso C	49
3.2.	Propiedades magnéticas del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$	58
3.2.1.	Resultados Magnéticos con H=500 Oe	59
3.2.2.	Resultados Magnéticos con H=200 Oe	62
3.2.3.	Discusión	66
4.	CONCLUSIONES	70
	Anexos	80
0.1.	Cálculos para la elaboración de la muestra	81
0.2.	Difracción de rayo x	81
0.3.	Refinamiento Rietveld	83

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación de la investigación

En las últimas décadas, los compuestos que conforman el grupo de los óxidos de metales de transición han generado un notable interés debido a diversos hallazgos significativos. Estos incluyen fenómenos como la superconductividad a altas temperaturas[1], efectos magnetorresistivos[2], transiciones metal-aislante[3], así como cambios de fase magnética[4], entre otros [5, 6]. Este conjunto de descubrimientos ha captado la atención de la comunidad científica, ya que abre perspectivas tanto en términos de comprensión fundamental como en la aplicación de estos materiales en tecnologías emergentes.

La estructura característica de los óxidos de metales de transición consiste en tetraedros u octaedros, en los cuales un ion metálico se sitúa en el centro, rodeado por cuatro o seis átomos de oxígeno compartiendo esquinas o bordes. Debido a la tendencia de los iones metálicos a alinearse en cadenas o capas estos materiales exhiben una marcada anisotropía en sus propiedades físicas. Entre estos se encuentran conductores cuasi unidimensionales, cadenas y escaleras de

espín [7].

La baja dimensionalidad hace referencia a sistemas donde los átomos están confinados en una dimensión (1D) formando escaleras o cadenas, como por ejemplo en el CaV_2O_4 , o generalmente en capas o planos (2D), como en el caso del $Ba_2FeSi_2O_7$. En estos sistemas de baja dimensionalidad, es común observar una fuerte interacción entre los espines de los átomos, tanto en las cadenas como en las escaleras, lo que ocasionalmente conduce a fenómenos de frustración magnética [8].

En la literatura el vanadato de calcio, CaV_2O_4 , lo caracterizan como un compuesto cuasi-unidimensional con espín $S=1$ [9]. Se ha verificado que experimenta una transición de fase magnética y una transición estructural a temperaturas bajas, según estudios previos [10]. Además, se ha indicado la posibilidad de una transición hacia un estado de vidrio de espín, atribuyendo este comportamiento a un marcado efecto de frustración magnética de espín [11]. Esto lo convierte en un candidato ideal para nuestra investigación y nos permite comprender cómo sus propiedades pueden ser modificadas al introducir un dopante que aporte electrones al sistema.

El CaV_2O_4 exhibe una estructura tipo ferrita de calcio. Investigaciones previas sobre la estructura han revelado que la coordinación de los átomos de oxígeno alrededor del ion metálico es octaédrica [12]. En el caso específico de CaV_2O_4 , los átomos de vanadio desempeñan el papel de iones metálicos, conformando octaedros VO_6 . Estos octaedros se conectan compartiendo aristas, dando lugar a la formación de cadenas dobles a lo largo de un eje específico, como se ilustra en la figura 1.1. Estas cadenas de octaedros forman estructuras de escaleras de vanadio en zig zag, siendo esta disposición crucial para comprender las propiedades magnéticas del sistema [13].

Considerando dos cadenas de V^{3+} en zig zag, se observa que no son equivalentes a lo largo del eje c , como se ilustra en la figura 1.2. Estas cadenas en zig zag están compuestas por bucles

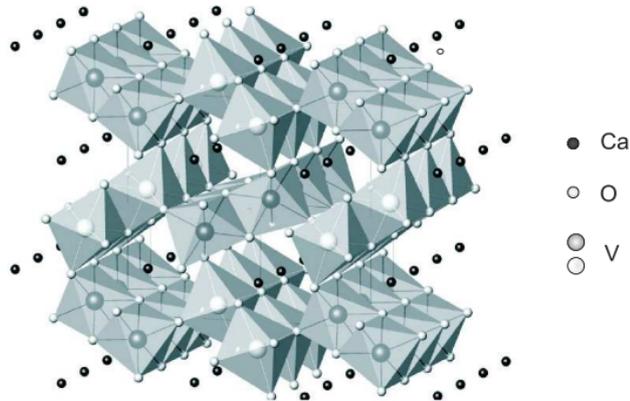


Figura 1.1: Estructura CaV_2O_4 a lo largo del eje c , los octaedros forman cadenas dobles con los átomos de vanadio en medio de los octaedros formando las cadenas en zig zag.[9]

triangulares de iones V^{3+} , cada uno con un espín $S=1$ debido a la presencia de dos electrones desapareados en la capa $3d$. Se ha documentado en investigaciones anteriores que el CaV_2O_4 exhibe un ordenamiento antiferromagnético con posible frustración magnética [10].

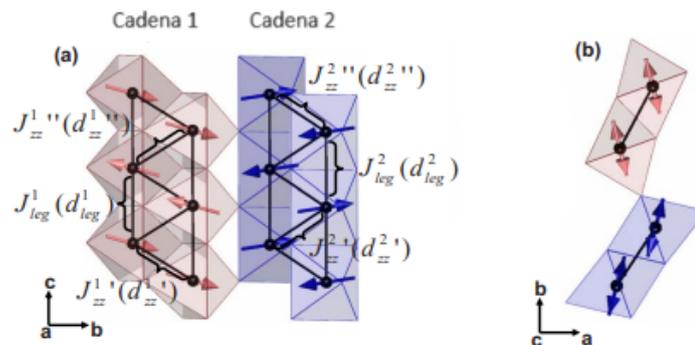


Figura 1.2: Estructura de la doble cadena del CaV_2O_4 proyectados en los planos b - c (a) y a - b (b) para la fase ortodrómica. La figura (b) presenta los dos octaedros inequivalentes para las cadenas para los átomos de vanadio. Las flechas en cada átomo indican las direcciones de los momento ordenados [10].

El CaV_2O_4 experimenta una transición de fase estructural desde una fase ortorrómbica con grupo espacial $Pnam$ a una fase monoclinica con grupo espacial $P2_1/n(P2_1/n11)$, que ocurre

alrededor de la temperatura de transición $T_s \approx 141\text{K}$. La fase monoclinica se presenta a temperaturas inferiores a T_s , exhibiendo un ángulo monoclinico $\alpha \approx 90,76^\circ$ (ver figura 1.3), con ligeros cambios en los parámetros de red. Por debajo de la temperatura T_s , a la temperatura de Néel se produce un reordenamiento antiferromagnético, dado que la frustración magnética se remueve debido al nuevo ordenamiento orbital (ver figura 1.3) [9, 10, 13]. La temperatura de Néel se define como la temperatura donde existe una transición de fase magnética, es decir por encima de la temperatura de Neel un material deja de tener un comportamiento antiferromagnético y se convierte en un material paramagnético. Esto depende de cada material. Las investigaciones magnéticas llevadas a cabo en el vanadato de calcio CaV_2O_4 han mostrado la presencia de una transición antiferromagnética de largo alcance con una temperatura de Néel $T_N \approx 51 - 76\text{K}$ [10, 13, 14].

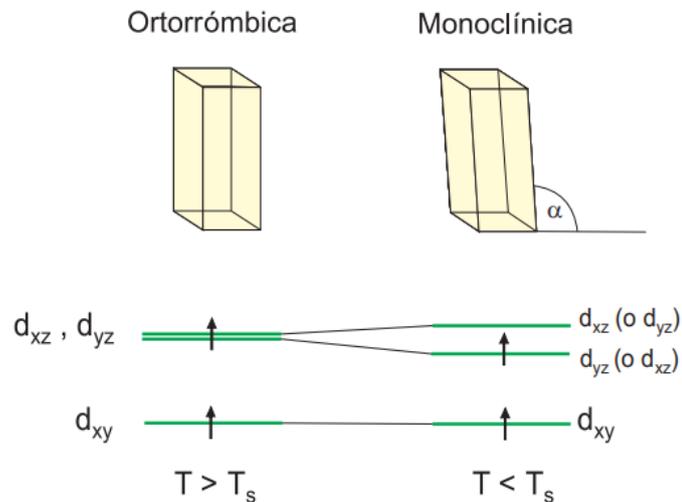


Figura 1.3: Transición de fase estructural desde una fase ortorrómbica, hacia una fase monoclinica[15].

El CaV_2O_4 exhibe propiedades antiferromagnéticas con posibles transiciones de fase a temperaturas bajas. No obstante, la baja dimensionalidad y la tendencia a la frustración en el sistema

lo hace muy susceptible a perturbaciones, por lo que sus características podrían ser modificadas mediante la introducción de dopantes. Para ilustrar esta idea, consideremos Ye, et. al.[16] realizaron un estudio sobre el sistema $CuFeO_2$ (CFO) al doparlo con Mn. Este compuesto posee una red triangular antiferromagnética, donde las interacciones antiferromagnéticas entre los iones de Fe generan frustración magnética. En este sistema, se observa un cambio en las fases magnéticas, que va desde una fase desordenada (paramagnética) hacia una fase parcialmente desordenada (estructuras de espín colineales e incommensurables). En este sistema se han observado dos transiciones magnéticas consecutivas con temperaturas de Néel $T_{N1} = 14K$ y $T_{N2} = 10K$. Las mediciones magnéticas revelaron que la temperatura de Néel antiferromagnética disminuye gradualmente al reducir la cantidad de Mn, mostrando una fuerte sensibilidad de la temperatura de Néel con el porcentaje del dopante. Así se ilustra cómo las propiedades físicas de un compuesto experimentan cambios significativos en respuesta a la concentración y el tipo de dopante introducido en el material.

Para este estudio, el objetivo principal consiste en dopar el vanadato de calcio (CaV_2O_4) con cromo. Esto implica sustituir un porcentaje de átomos de vanadio por átomos de cromo, dando lugar al compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, donde x varía entre 0 y 7%. El ion Cr^{3+} (estructura electrónica $3d^3$) se incorpora al compuesto, aportando un electrón adicional en comparación con el ion V^{3+} (estructura electrónica $3d^2$). El propósito es determinar cómo cambian las propiedades magnéticas debido a los electrones introducidos por los átomos de cromo.

Dado que las concentraciones de cromo son pequeñas, se anticipa que la estructura cristalina no experimentará cambios significativos. Además, para que un sistema pueda ser dopado con otro elemento, es necesario que ambos compartan características similares, como el radio iónico. En el caso del vanadio y el cromo, se observa que los radios iónicos son comparativamente

cercanos, siendo el radio iónico del Cr^{3+} (0.615 Å) similar al del V^{3+} (0.64Å)¹.

1.2. Estructura electrónica

Para entender las propiedades físicas del vanadato de calcio dopado con cromo, principalmente las propiedades magnéticas, es necesario comprender las interacciones de los electrones desapareados en el vanadio y el cromo.

El Vanadio es un metal de transición que posee 23 electrones, y pertenece al grupo 5 de la tabla periódica. Su configuración electrónica es $[Ar]3d^34s^2$, presentando 4 estados de oxidación, 2+, 3+, 4+ y 5+, lo que da lugar a la posible formación de diferentes compuestos[17]. En el compuesto CaV_2O_4 , el vanadio posee un estado de oxidación 3+, donde los electrones desapareados se encuentran en la capa 3d.

El estado de oxidación V^{3+} implica que el vanadio ha cedido tres electrones, los dos de la capa 4s y un tercer electrón correspondiente a la capa 3d, dejando únicamente dos electrones desapareados en la capa 3d[18, 19]. Los electrones desapareados generan las propiedades magnéticas, por lo que es necesario determinar el momento magnético presente en el ion. Para esto se consideran el momento angular orbital y de espín. La regla de Hund permite determinar el momento angular total de espín \mathbf{S} , angular total orbital \mathbf{L} y angular total \mathbf{J} [20]. En el caso del V^{3+} libre, es decir sin interacciones, se obtienen momentos angulares $\mathbf{S} = 1$, $\mathbf{L} = 3$ y $\mathbf{J} = 2$. Similarmente para el Cr^{3+} se obtiene $\mathbf{S} = 3/2$, $\mathbf{L} = 3$ y $\mathbf{J} = 3/2$. En la figura 1.4 se representa el esquema del átomo libre (sin interacciones) para la capa 3d, la que consta de 5 orbitales degenerados.

¹<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

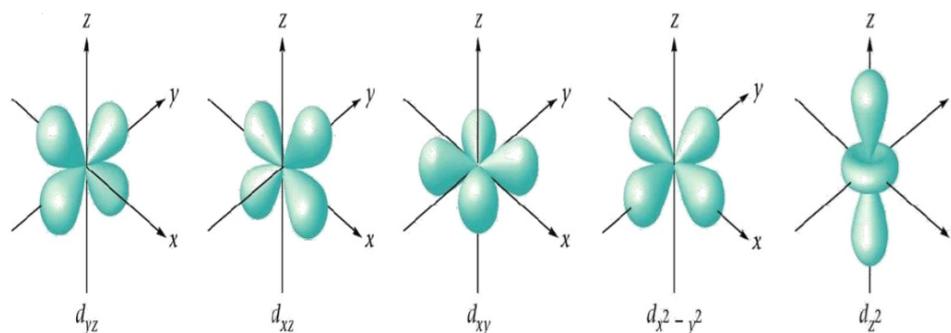


Figura 1.4: Orbitales de la capa d para un átomo libre[18].

En el compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ los iones de V^{3+} y Cr^{3+} se encuentran dentro de octaedros formados por seis iones de O^{2-} . De esta manera, estos iones forman enlaces V-O y Cr-O (ver figura 1.5). Esta estructura da lugar a la interacción de campo cristalino, que cambia los momentos angulares respecto de lo que predicen las reglas de Hund.

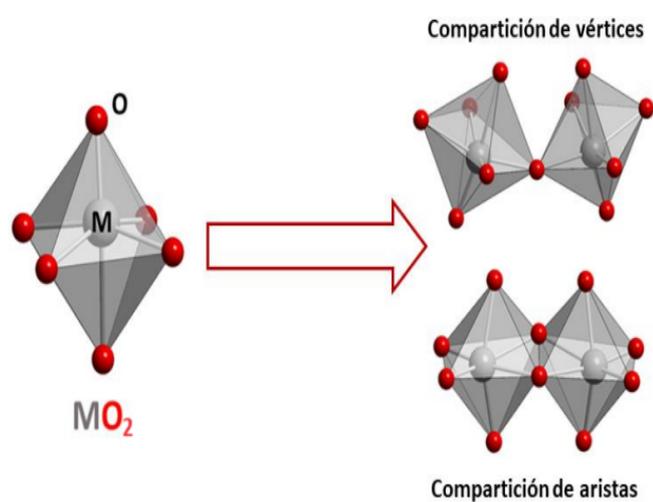


Figura 1.5: Representación de un octaedro MO_2 compartiendo vértices y aristas. M representa el ion de metal de transición.

1.3. Campo Cristalino

El desdoblamiento de campo cristalino implica que, al formar los octaedros de oxígeno se rompe la degeneración. Esto es consecuencia de la fuerte interacción Coulombiana entre los iones de oxígeno y los electrones en los orbitales de la capa d del ion de vanadio o cromo. Esto genera una separación de los orbitales d que se encuentran con la misma energía (estado degenerado), en dos niveles energéticos e_g (doblete) y t_{2g} (triplete) [21]. En la figura 1.6 se observa

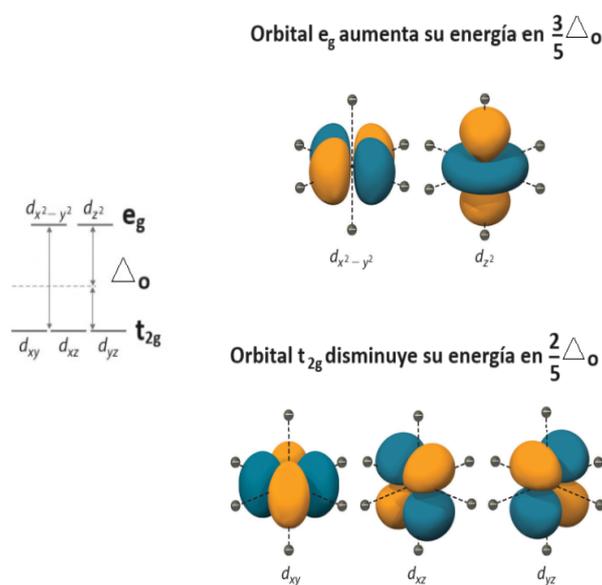


Figura 1.6: La disposición octaédrica de seis cargas negativas alrededor de un ion metálico hace que los cinco orbitales d se dividan en dos conjuntos con diferentes energías e_g y t_{2g} , sin embargo, la energía promedio de los cinco orbitales d es la misma que para una distribución esférica.[22]. Los orbitales e_g apuntan directamente a los seis cargas negativas lo que aumenta su energía en comparación con una distribución esférica. Por el contrario, los tres orbitales t_{2g} apuntan entre las cargas negativas, lo que disminuye su energía en comparación con una distribución esférica[22].

que los dos orbitales del nivel e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) apuntan directamente a las seis cargas negativas, lo que aumenta su energía en comparación con una distribución esférica. Por el contrario, los tres orbitales del nivel t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{zx}) apuntan entre las cargas negativas, lo que disminuye

su energía en comparación con una distribución esférica de carga[23, 24](ver figura 1.6). Debido a esto, los electrones desapareados de la capa 3d del V^{3+} y Cr^{3+} ocuparan los niveles t_{2g} correspondientes a los orbitales de menor energía.

La diferencia entre las energías de los niveles e_g y t_{2g} en un sistema octaédrico está representada por (Δ_o) , denominado gap de campo cristalino. Este gap de energía para los orbitales d no es trivial, y su magnitud cambia de un sistema octaédrico a otro [25].

Otra consecuencia del campo cristalino es la ruptura del acople entre los momentos angulares \mathbf{L} y \mathbf{S} , conocido como "quenching orbital", que resulta de la reducción de la simetría del potencial efectivo iónico de un electrón debido a la distribución de carga alrededor del ion magnético. Para los electrones en la capa d, el campo cristalino es el factor dominante, mientras que el acoplamiento espín-órbita actúa como una perturbación, lo que da como resultado un valor despreciable del momento angular orbital \mathbf{L} . En tal caso, el momento angular total será $\mathbf{J}=\mathbf{S}$ [24, 26], como se ilustra en la tabla 1.1. De esta manera, la contribución del V^{3+} y del Cr^{3+} al magnetismo del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ estará únicamente determinado por el momento angular de espín \mathbf{S} .

Ion	Capa	S	J
Cr^{3+}	$3d^3$	3/2	3/2
V^{3+}	$3d^2$	1	1

Tabla 1.1: Valores de los momentos magnéticos de espín y total para los iones de Cr^{3+} y V^{3+} [24].

1.4. Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller es la distorsión estructural de un sistema en el que se reduce su simetría y su energía. Esta distorsión se presenta en sistemas octaédricos y tetraédricos, donde la distancia de los enlaces axiales pueden ser más largas o más cortas que los enlaces ecuatoriales. Este efecto en la distancia de los enlaces dependerá del estado electrónico del sistema presentándose cuando existen estados degenerados de energía[27].

Mientras que el campo cristalino explica que la formación de un octaedro genera el desdoblamiento de los orbitales de la capa d, los que se dividen en dos niveles (e_g y t_{2g}) igualmente degenerados, el efecto de Jahn-Teller establece que cualquier orbital degenerado sufrirá una distorsión geométrica, eliminando la degeneración orbital y reduciendo la energía del sistema. La figura 1.7 muestra una representación del desdoblamiento de los estados electrónicos de un sistema octaédrico, observamos que el sistema se alarga o se comprime en el eje axial. En el caso de la elongación, los iones negativos unidos al ion metálico a lo largo del eje axial se alejan, mientras que los iones en el plano se acercan. Esto implica que la energía de los orbitales a lo largo del eje axial (d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz}) disminuye, haciendo que estos orbitales sean más estables, mientras que los orbitales en el plano ($d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}) incrementan su energía. Similarmente en el caso de la compresión a lo largo del eje axial, los iones negativos unidos al ion metálico se acercan, lo que incrementa su energía, mientras los iones en el plano se alejan lo que disminuye su energía.[28].

Para el vanadato de calcio dopado con cromo, se establece que debido al campo cristalino los orbitales de la capa 3d se desdoblan en dos grupos e_g y t_{2g} . Para el caso del V^{3+} este posee dos electrones desapareados en la capa 3d, por lo tanto se ubicaran en el grupo de menor energía t_{2g} . Debido al efecto Jahn-Teller el octaedro VO_6 sufrirá una compresión a lo largo del eje axial, por lo tanto, los dos electrones se distribuyen en el grupo t_{2g} , un electrón ocupara el orbital d_{xy} ,

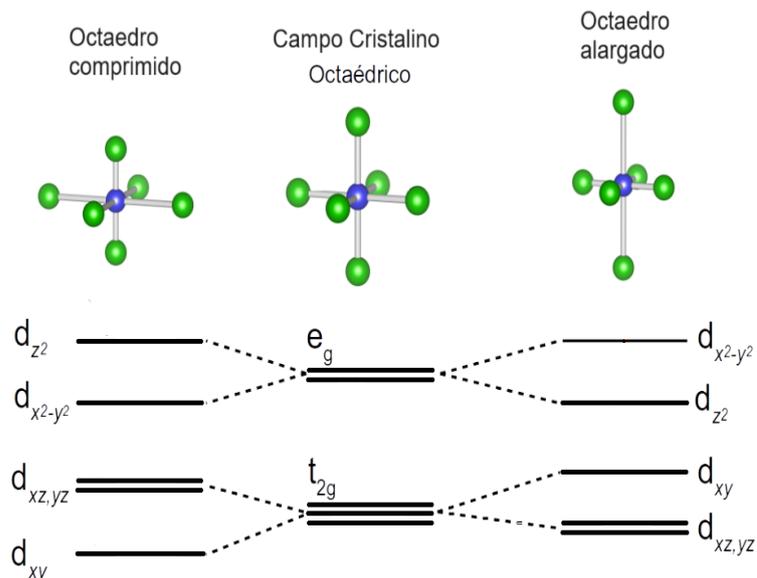


Figura 1.7: Desdoblamiento de los estados electrónicos del doblete e_g y del triplete t_{2g} tras un desplazamiento tetragonal alargado (derecha) y comprimido (izquierda).

mientras que el otro electrón estará parcialmente distribuido en los orbitales d_{yz} y d_{xz} (ver figura 1.8 (a)). Para el caso del Cr^{3+} los tres electrones se ubican en la capa 3d, ocupando los orbitales t_{2g} debido a la interacción de campo cristalino. En este caso no se presentará una distorsión de Jahn-Teller ya que el desdoblamiento no conducirá a un cambio neto de energía (ver figura 1.8 (b)).

1.5. Interacciones magnéticas

Las propiedades magnéticas de un sólido se originan en las propiedades magnéticas de los átomos o iones que lo componen. Más concretamente, el magnetismo de un sólido dependerán de los momentos angulares de los electrones. En el caso del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, observamos que el campo cristalino anula el momento angular orbital, por lo que existirá únicamente la

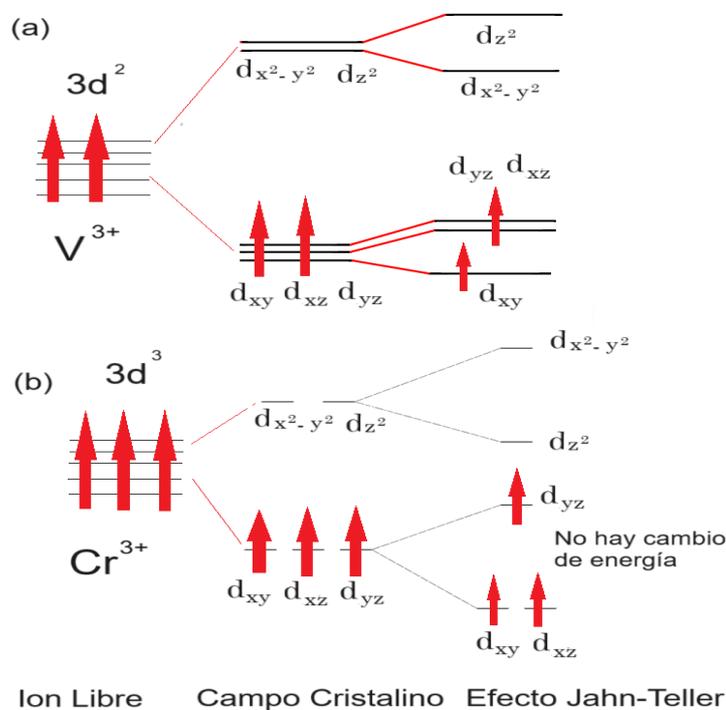


Figura 1.8: Efecto del campo cristalino y el efecto Jahn-Teller en el ion de (a) V^{3+} y (b) Cr^{3+} , que forman parte del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$.

contribución del momento angular de espín. Para comprender cómo los momentos magnéticos en un sólido interactúan entre sí y potencialmente producen un ordenamiento de largo alcance, es necesario revisar algunas interacciones magnéticas relevantes.

1.5.1. Interacción dipolar magnética

En los sistemas de espines localizados, la interacción dipolar magnética de largo alcance entre los momentos magnéticos siempre está presente. Sin embargo, su fuerza suele ser pequeña en comparación con otras interacciones, como las de intercambio. La magnitud promedio de la energía de interacción entre dos momentos es del orden $E \approx \mu^2/r^3$, donde μ es el valor promedio del momento magnético y r es la distancia entre los espines vecinos más cercanos.

Considerando $r \approx 1\text{\AA}$ y $\mu \approx 1\mu_B$, se tiene que $E \approx 10^{-23}J$ lo que es equivalente a 1K en temperatura. Debido a que muchos materiales se ordenan a temperaturas más altas, este tipo de interacción suele ser muy pequeño en comparación con las otras interacciones entre los espines[29], por lo que se considera despreciable.

1.5.2. Interacciones de intercambio

La interacción de intercambio es un fenómeno de la mecánica cuántica que surge debido a la combinación de la interacción de Coulomb entre electrones y el principio de exclusión de Pauli, que establece que no pueden dos electrones ocupar el mismo estado cuántico simultáneamente[30]. Esto conduce a una fuerza efectiva entre electrones que no es puramente de naturaleza Coulombiana.

El concepto de la interacción de intercambio puede ser explicado considerando una molécula de hidrógeno. Las funciones de onda asociadas a los electrones de cada núcleo de hidrógeno son $|\psi_a\rangle$ y $|\psi_b\rangle$, asumiendo que las funciones de onda de esos electrones no contienen el momento angular orbital ($L = 0$), es decir que todos los momentos magnéticos emergen de los momentos magnéticos de espín.

El Hamiltoniano de Heisenberg que describe el acople entre dos espines[31] es:

$$\hat{H} = A\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (1.1)$$

Notemos que $A = -(E_S - E_T)$ corresponde a la integral de intercambio, que por conveniencia la denotamos como $J = \frac{E_S - E_T}{2}$. Entonces, el Hamiltoniano de Heisenberg 1.1 queda de la forma

$$\hat{H} = -2J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (1.2)$$

Por simplicidad, vamos a considerar dos electrones con espines \mathbf{s}_1 y \mathbf{s}_2 , donde A es la llamada integral de intercambio. El espín total de los dos electrones se calcula como:

$$\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \quad (1.3)$$

Al ser electrones los espines tienen valor de $\frac{1}{2}$, el valor propio de operador s^2 es $s(s+1)$, de forma similar para los operadores s_1^2 y s_2^2 . Entonces, el valor total del espín s tiene valores de 0 y 1, mientras que para s_1^2 y s_2^2 los valores son de $3/4$ [32]. Entonces $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ es.

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{1}{2} (s(s+1) - 2s_1^2) \quad (1.4)$$

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = -3/4, \quad s = 0 \quad (1.5)$$

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = 1/4, \quad s = 1$$

Observamos que los valores obtenidos corresponden a los valores propios del hamiltoniano 1.1 con dos niveles de energía. Para $s=0$, tenemos un estado singlete de energía $E_S = -\frac{3}{4}A$, mientras que para $s=1$ tenemos un estado triplete de energía $E_T = -\frac{1}{4}A$. De la ecuación 1.2 notamos que cuando $J>0$, se tiene que el estado base es el triplete ($E_S > E_T$), lo que implica que los espines son paralelos (ordenamiento ferromagnético). Mientras que si $J<0$, el estado base es el singlete ($E_T > E_S$), lo que implica que los espines están alineados antiparalelamente (ordenamiento antiferromagnético)[24].

1.5.3. Intercambio Directo

Existen diferentes tipos de intercambio, pero para el CaV_2O_4 estudios previos[10] han mostrado que los iones del V^{3+} ordenados en cadenas en zig zag interactúan predominantemente vía intercambio directo entre los primeros y segundos vecinos. El intercambio directo se refiere a la interacción entre los momentos magnéticos de átomos o iones individuales debido al solapamiento de las funciones de onda[33]. Esta interacción se puede clasificar en dos tipos principales: intercambio ferromagnético y antiferromagnético. En el intercambio ferromagnético existe una fuerte interacción de intercambio positivo ($J>0$) entre momentos magnéticos vecinos. Esta interacción tiende a alinear los momentos magnéticos en la misma dirección, lo que resulta en una magnetización macroscópica neta del material. Esta alineación conduce a la formación de dominios magnéticos y da lugar a las propiedades características de los materiales ferromagnéticos, como el magnetismo permanente. En el intercambio antiferromagnético los momentos magnéticos vecinos experimentan una fuerte interacción de intercambio negativo ($J<0$). Esta interacción conduce a una alineación de momentos magnéticos en direcciones opuestas dentro del material, cancelando la magnetización neta. Como resultado, los materiales antiferromagnéticos no exhiben magnetización macroscópica, pero aún poseen estructuras magnéticas ordenadas a nivel atómico.

1.6. Magnetismo

1.6.1. Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos presentan electrones desapareados, cuyos momentos magnéticos se orientan de forma aleatoria. Al estar en presencia de un campo magnético, estos mo-

mentos tienden a alinearse en la misma dirección, lo que da como resultado un incremento en su magnetización[30]. En los materiales paramagnéticos, a medida que la temperatura aumenta la susceptibilidad magnética disminuye, siguiendo la denominada Ley de Curie ($\chi = C/T$) (ver figura 1.9). Esta disminución de la susceptibilidad a altas temperaturas se debe a que la energía térmica agita los espines de los electrones en el material con mayor intensidad. Esto hace que sea más difícil alinear los momentos magnéticos de los electrones con un campo magnético externo, lo que reduce la susceptibilidad magnética.

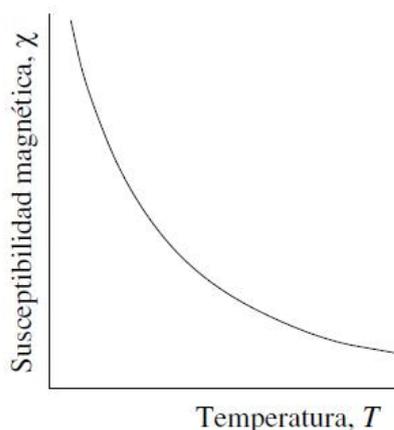


Figura 1.9: Curva de la susceptibilidad magnética vs la temperatura en un material paramagnético.

1.6.2. Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo es un tipo de ordenamiento magnético que ocurre debido a que los momentos magnéticos de átomos o iones adyacentes se alinean de forma antiparalela. Esta alineación da como resultado un momento magnético neto nulo para todo el material. Sin embargo, a nivel atómico o molecular, todavía existe una estructura magnética ordenada. Los materiales antiferromagnéticos sufren una transición de fase a una temperatura crítica denomi-

nada temperatura de Neel (T_N). En la figura 1.10 se visualiza la transición de fase desde un estado desordenado en altas temperaturas hacia un estado ordenado a bajas temperaturas [31].

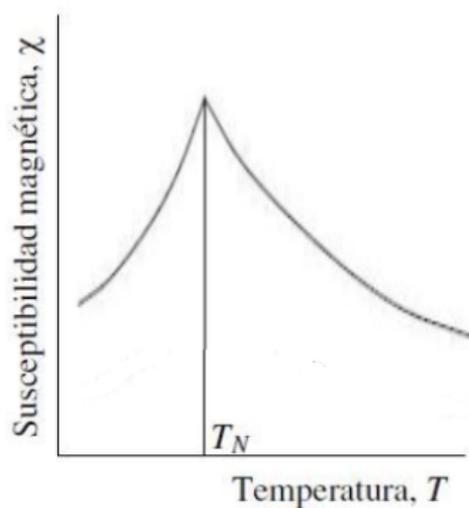


Figura 1.10: Curva de la susceptibilidad magnética vs la temperatura en un material antiferromagnético.

El ordenamiento antiferromagnético es el resultado de fuertes interacciones de intercambio entre momentos magnéticos vecinos, que tienden a alinearlos en forma antiparalela para minimizar la energía total. Por lo tanto, por debajo de la temperatura de Néel, el orden antiferromagnético es estable, mientras que por encima de ella las fluctuaciones térmicas superan a las interacciones entre los momentos, lo que conduce a un estado desordenado.

1.6.3. Magnetismo del CaV_2O_4

En el CaV_2O_4 los átomos de V^{3+} se distribuyen en cadenas en zigzag. Las interacciones de intercambio entre los vanadios de la misma cadena ocurren principalmente mediante el intercambio directo entre los primeros vecinos (a lo largo de la cadena) y los segundos vecinos (a lo ancho de la cadena), como se ilustra en la figura 1.11. En la cadena en zigzag, se identifican tres

tipos de interacciones: la primera se produce a lo largo de la cadena (J_l), mientras que las otras dos tienen lugar a lo ancho de la cadena (J_z). Estudios previos realizados por Pieper [10] sugieren que las constantes de intercambio J_l y J_z en la cadena son similares, lo que resulta en que el material sea potencialmente cuasi-unidimensional, con un ordenamiento antiferromagnético y una presencia de frustración magnética debido a las interacciones de los primeros y segundos vecinos, explicándose esto debido al ordenamiento orbital.

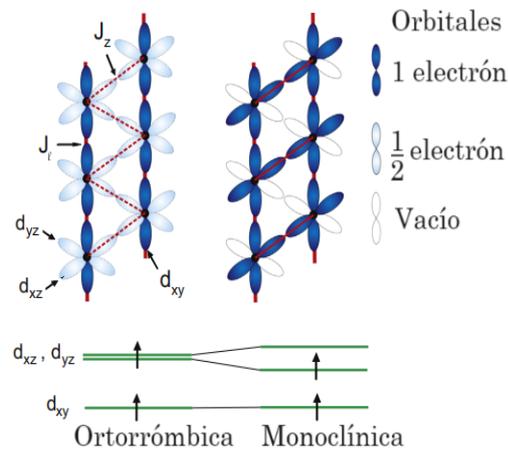


Figura 1.11: Esquema de la transición de fase estructural desde un estado ortorrómbico hacia un estado monoclinico. Se observa la ruptura de la degeneración en el nivel t_{2g}

Estudios anteriores han identificado que el CaV_2O_4 experimenta una transición de fase estructural relativamente débil desde una fase ortorrómbica hacia una fase monoclinica al enfriar la muestra por debajo de la temperatura $T_s \approx 140K$ [9]. En la figura 1.11 se observa que por encima de T_s la estructura es ortorrómbica, donde el orbital d_{xy} contiene un electrón, mientras que los orbitales d_{xz} y d_{yz} comparten un electrón, dando lugar a frustración magnética debido a la interacción entre los primeros y segundos vecinos. Cuando el sistema se enfría por debajo de T_s , la distorsión monoclinica cambia el ordenamiento orbital, eliminando la degeneración en los orbitales d_{xz} y d_{yz} , lo que conduce a una escalera de espín de dos patas. Por lo tanto, en la fase monoclinica, se elimina la frustración magnética ya que el orbital d_{yz} pasa a estar

vacío. Además, estudios realizados por Niazi y Pieper [9, 10] muestran un ordenamiento antiferromagnético que se manifiesta por debajo de la temperatura de Néel $T_N \approx 51K - 78K$. Otras investigaciones magnéticas han sugerido que el CaV_2O_4 exhibe baja dimensionalidad y/o un comportamiento magnético frustrado [10, 14]. Esto se ha examinado a través del momento magnético de espín, que presenta un valor en el rango de $1\mu_B \leq \mu \leq 1,59\mu_B$, en lugar del valor esperado de $2\mu_B$ para un sistema con espín $S=1$.

La frustración magnética puede ser ilustrada de la siguiente forma: Vamos a considerar un sistema de tres espines ubicados cada uno en el vértice de una red triangular. Cada espín sentirá una interacción debido a su vecino, si tomamos dos espines cada uno de estos se ubicaran en direcciones opuestas satisfaciendo una interacción antiferromagnética. Ahora al considerar el tercer espín este no podrá estar opuesto a los dos vecinos simultáneamente, por lo cual todas las interacciones que se presenten no podrán ser minimizadas simultáneamente. La figura 1.12 permite visualizar la frustración magnética. Esto puede generar nuevas propiedades físicas [34]. Estas nuevas propiedades pueden surgir debido que la frustración suprime el orden de largo alcance y promueve el desarrollo de estados fundamentales ordenados pero solo de corto alcance. Ejemplos destacados son el vidrio de espín y los estados líquidos [35].

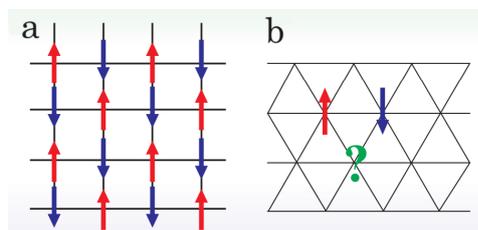


Figura 1.12: Un sistema frustrado es aquel que imposibilita la minimización simultánea de todas las interacciones. a) Un sistema no frustrado se minimiza todas las interacciones se tiene un sistema antiferromagnético. b) Un sistema frustrado en una red triangular, no se puede minimizar todas las interacciones entre los espines [34].

Como se mencionó anteriormente, en el CaV_2O_4 se presenta frustración magnética en el

estado ortorrómbico, la cual se remueve al pasar al estado monoclinico. Por otro lado, el compuesto $CaCr_2O_4$ exhibe frustración magnética a bajas temperaturas, ya que el Cr^{3+} contribuye con 3 electrones al nivel t_{2g} y todos estos orbitales se encuentran ocupados[36]. Al dopar con cromo, que ingresa como Cr^{3+} aportando tres electrones, se espera que en los sitios de la escalera ocupados por el cromo pueda haber frustración magnética debido al electrón adicional que aporta, ya que no existirá un orbital vacío como en el caso del vanadio en el estado monoclinico.

Capítulo 2

Detalles experimentales

Este capítulo describe la preparación de las muestras de vanadato de calcio dopadas con cromo, con la fórmula $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, donde x representa la concentración de cromo. Se elaboraron tres procesos de sinterización, que se diferenciaron entre sí por la temperatura inicial del tratamiento térmico. De esta forma, a continuación, se describe los tres procesos que se definirán de acuerdo a la tabla 2.1.

	Proceso A	Proceso B	Proceso C
Inicio térmico	600 °C	700 °C	400 °C

Tabla 2.1: Tabla con las diferentes temperaturas de inicio para los tres diferentes procesos

Para la elaboración de las muestras se utilizó el método de reacción en estado sólido, que es una de las técnicas más comunes en la elaboración de materiales policristalinos[37]. Los precursores químicos utilizados fueron carbonato de calcio $CaCO_3$ (99.99% de pureza), óxido de vanadio V_2O_5 (99.99% de pureza) y óxido de cromo Cr_2O_3 (99.97% de pureza) todos de la empresa Alfa Aesar. Estos precursores químicos reaccionan de la siguiente manera:



Se describen además las técnicas aplicadas para el estudio de las muestras: Difracción de rayos x y mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

La implementación de los tres procesos favoreció la reducción de las impurezas que resultaron al momento de la elaboración del $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$. Todos los resultados de cada proceso se encuentran detallados en la sección 3.1.

2.1. Elaboración de las muestras

La preparación de las muestras consideró los siguientes pasos.

1. Calcular las masas de los precursores químicos y pesar en la caja seca, para obtener proporciones estequiométricas exactas.
2. Realizar el proceso de molienda en un mortero de ágata por un tiempo de 2 horas.
3. Elaborar pastillas de un centímetro de diámetro aplicando presión entre 18 y 22 MPa cada una.
4. Aplicar el tratamiento térmico a bajas temperaturas (menores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) en la mufla. El objetivo de este paso es entregar energía a los átomos para que los enlaces químicos empiecen a formarse.
5. Analizar la estructura a través de difracción de rayos x para determinar la formación de CaV_2O_6 [38], que es necesario para llegar luego al CaV_2O_4 . Si no se detecta repetir el

proceso de molienda y repetir la cocción hasta alcanzar una temperatura de 700°C en la mufla.

6. Aplicar el tratamiento térmico a altas temperaturas (entre 1000°C y 1200°C) utilizando el horno tubular con una atmósfera de Ar entre 75 % y 85 %, y de H_2 entre 15 % y 25 %.
7. Verificar la formación del compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, a través de difracción de rayos x.

Se debe considerar que el residuo de la muestra se elimina durante los distintos tratamientos térmicos. Por lo cual dichos tratamientos son importantes en la eliminación de impurezas.

2.1.1. Proceso A

El proceso A consistió en sinterizar el compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, con x igual a 0, 1 %, 3 %, 5 % y 7 %. La tabla 2.2 presenta los valores estequiométricos de los precursores calculados para la elaboración de 1.5 gramos del compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$. En el aparatado de los anexos se ha detallado el cálculo de los diferentes precursores químicos.

%	$\text{CaCO}_3(\text{g})$	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{g})$	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4(\text{g})+\text{residuo}$
0	0.7284	1.3235	0	2.0519
1	0.8230	1.4808	0.0125	2.3163
3	0.7524	1.3271	0.0343	2.1138
5	0.7281	1.2574	0.0553	2.0408
7	0.7304	1.2357	0.0777	2.0438

Tabla 2.2: Pesos de los precursores químicos, y la muestra mezclada antes del tratamiento térmico.

La sinterización empezó en la mufla, con una rampa de temperatura de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la que inició y finalizó a temperatura ambiente. Cuando la temperatura alcanzó los 600°C , esta se mantuvo durante 24 horas. Luego de este tratamiento térmico, las muestras fueron molidas y se

elaboraron pastillas. Se aplicó un tratamiento térmico hasta alcanzar los 650°C con el mismo tiempo y rampa de temperatura. Las pastillas cambiaron de color y disminuyeron en volumen.

Se realizó un nuevo proceso de molienda, y elaboración de pastillas para ser enviadas al horno tubular aplicando una rampa de temperatura de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para calentamiento y enfriamiento. La temperatura alcanzó los 1200°C , manteniéndose durante un tiempo de 24 horas. Durante este tratamiento térmico se utilizó una atmósfera de H_2 al 15% y Ar al 85%, la que permite retirar oxígenos de la muestra facilitando la formación de la fase cristalina. Al finalizar este tratamiento térmico se realizó difracción de rayos x para determinar si la estructura cristalina correspondía al vanadato de calcio, CaV_2O_4 (ver sección 3.1).

La figura 2.1 presenta el esquema del tratamiento térmico implementado para este proceso.

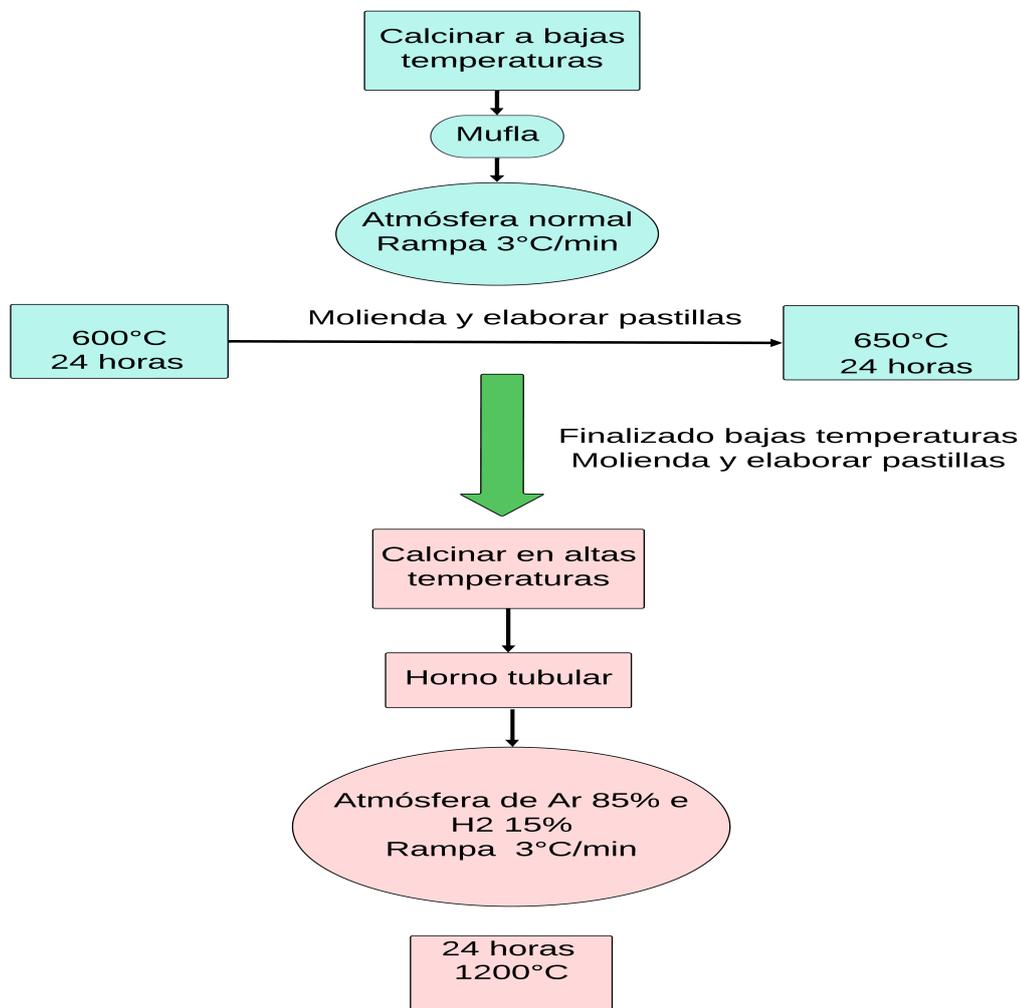


Figura 2.1: Esquema elaboración del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con $x=0, 1\%, 3, 5\%$ y 7% mediante el método de reacción de estado sólido.

2.1.2. Proceso B

El proceso B consistió en la elaboración del compuesto vanadato de calcio dopado con cromo $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con x entre 0 y 6 %. La diferencia de este proceso con respecto a la elaboración del proceso A, estuvo en el porcentaje de dopante (cromo), y las temperaturas aplicadas durante el tratamiento térmico. Se decidió realizar este nuevo proceso debido a la

presencia de impurezas en las muestras obtenidas en el proceso A. La tabla 2.3 presenta los diferentes pesos de los precursores químicos, los que fueron calculados para la elaboración de 1.5 gramos del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. El cálculo de todos los pesos esteométricos en este proceso ha sido detallado en los anexos.

%	$CaCO_3(g)$	$V_2O_5(g)$	$Cr_2O_3(g)$	$CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4(g)+residuo$
0	0.7289	1.3247	0	2.0536
2	0.7272	1.2950	0.0221	2.0443
4	0.7307	1.2753	0.0444	2.0504
6	0.7441	1.3251	0.0669	2.1361

Tabla 2.3: Pesos de los precursores químicos, y la muestra mezclada antes del proceso B

El principal objetivo en este proceso consistió en la obtención del compuesto CaV_2O_6 , que es un paso previo para la obtención del vanadato de calcio CaV_2O_4 y el vanadato de calcio dopado con cromo $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. La sinterización inició desde los $20^\circ C$ hasta alcanzar los $700^\circ C$ en la mufla, donde se mantuvo por 48 horas. La rampa de calentamiento y enfriamiento aplicada fue de $3^\circ C/min$. Finalizado este tratamiento térmico las muestras fueron molidas, para luego se analizaron mediante rayos x con la finalidad de corroborar la obtención previa del compuesto CaV_2O_6 (ver sección 3.1).

Luego de este análisis, se elaboraron nuevamente las pastillas que fueron enviadas al horno tubular desde los $20^\circ C$ aplicando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ C/min$. Primero se alcanzó una temperatura de $1000^\circ C$ la que se mantuvo durante 48 horas, se dejó enfriar, para luego ser enviada nuevamente al horno tubular hasta alcanzar los $1100^\circ C$ manteniéndose durante el mismo tiempo.

Finalmente, después de ser enfriadas fueron enviadas nuevamente al horno tubular hasta alcanzar los $1200^\circ C$ manteniéndose 48 horas a esta temperatura. Al finalizar cada proceso térmico las muestras fueron molidas y analizadas mediante rayos x para corroborar la formación

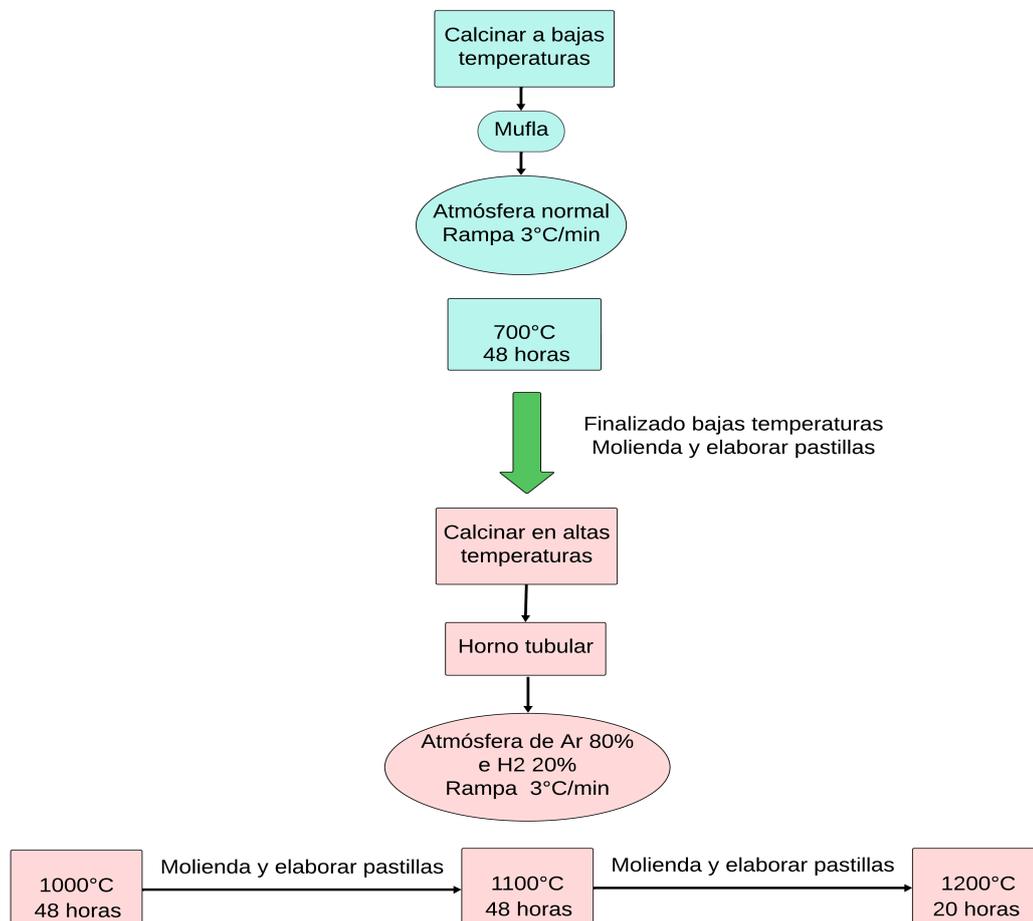


Figura 2.2: Esquema elaboración del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con $x=0, 2\%, 4\%$ y 6% mediante el método de reacción de estado sólido.

del vanadato de calcio CaV_2O_4 y el vanadato de calcio dopado con cromo $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. La atmósfera utilizada durante este tratamiento térmico fue 80% de Ar y 20% de H_2 . La figura 2.2 presenta un esquema general sobre el tratamiento térmico implementado en este proceso.

2.1.3. Proceso C

El proceso C consistió en la elaboración del compuesto vanadato de calcio dopado con cromo $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con x entre a 0 y 6 %. La diferencia de este proceso, con respecto al proceso B estuvo en las temperaturas aplicadas durante el tratamiento térmico aplicado en la mufla. Por lo tanto, de la tabla 2.3 se extrajo parte de la muestra mezclada antes del tratamiento térmico. Los pesos extraídos de cada muestra están detallados en la tabla 2.4.

%	Total (g)
0	1.1768
2	1.2306
4	1.1804
6	1.2213

Tabla 2.4: Pesos de la muestra mezclada para el proceso C

Dado que en las muestras obtenidas en los procesos A y B se observaron impurezas, el objetivo principal en esta sinterización (proceso C) fue la reducción del V_2O_5 que se presenta como impureza durante el tratamiento térmico del CaV_2O_6 en la mufla. La reducción del V_2O_5 a bajas temperaturas, permite la reducción de la impureza de V_2O_3 que se forma en las muestras de $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ cuando son enviadas al tratamiento térmico en altas temperaturas.

La sinterización de las muestras empezó desde los $20^\circ C$ en la mufla, aplicando una rampa de $3^\circ C/min$ para el calentamiento y enfriamiento. Se inició con una temperatura de $400^\circ C$, y se finalizó con una temperatura de $700^\circ C$, aplicando diferentes temperaturas intermedias. Estos valores de temperatura fueron fijados en base a reportes previos de Xiang [38] y Kaur[39]. Al finalizar cada tratamiento térmico, se procedió a moler las muestras y analizarlas mediante rayos x para determinar la evolución del compuesto CaV_2O_6 , y corroborar su formación.

La figura 2.3 presenta el esquema utilizado para los diferentes tratamientos térmicos en la

muffa y el horno tubular respectivamente.

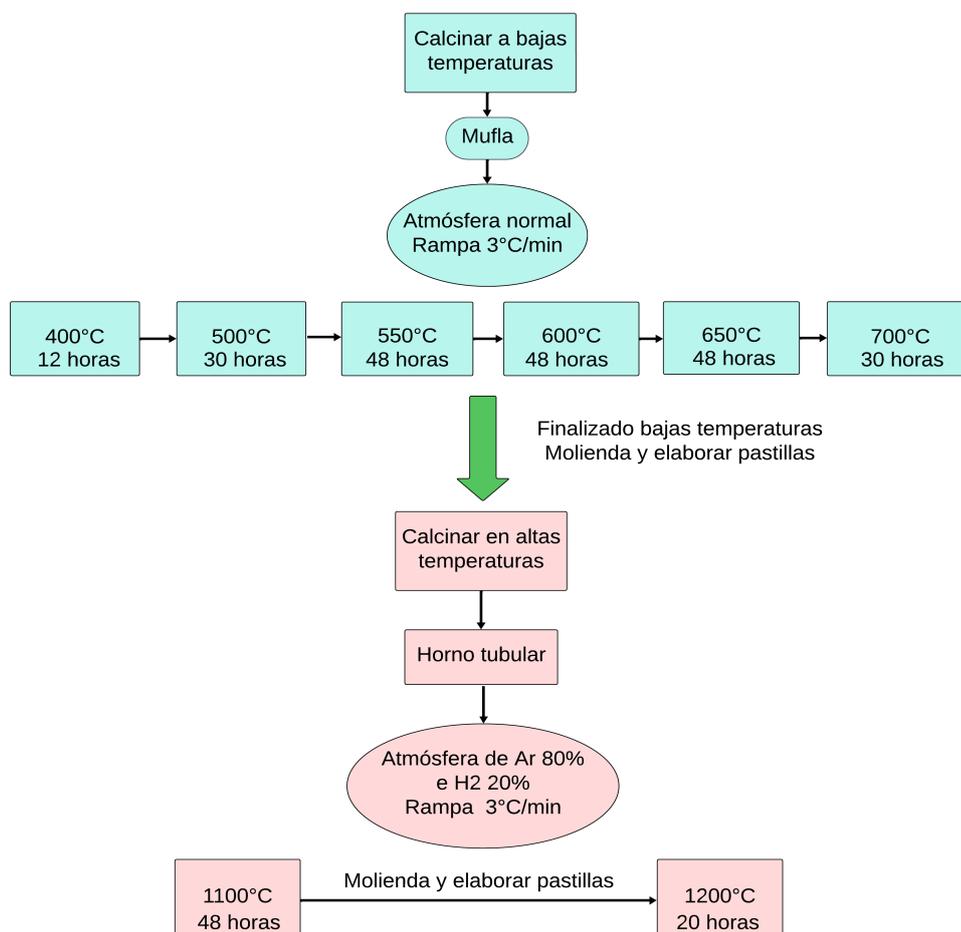


Figura 2.3: Esquema elaboración del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con $x=0, 2\%, 4\%$ y 6% mediante el método de reacción de estado sólido.

Al finalizar el tratamiento térmico en la muffa, se elaboraron nuevamente pastillas, las que fueron enviadas al horno tubular aplicando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ C/min$, con una atmósfera de 80% de Ar y 20% de H_2 . Se alcanzó inicialmente una temperatura de $1100^\circ C$ manteniéndose durante 48 horas, después de ser enfriadas estas fueron enviadas nuevamente al horno tubular hasta alcanzar los $1200^\circ C$ manteniéndose durante 24 horas. Al finalizar cada tratamiento térmico, las muestras fueron molidas y analizadas mediante rayos x con

el fin de comprobar la formación del vanadato de calcio dopado con cromo $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$.

2.2. Instrumentación

2.2.1. Difracción de rayos x

Para determinar la formación de la estructura cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos x, haciendo uso del difractómetro Bruker D8 ADVANCE ECO en la Universidad San Francisco de Quito. Este difractómetro consta de un tubo de rayos x con ánodo de cobre (Cu) que emite radiación K_{α} con una longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Las mediciones fueron realizadas en un ambiente normal (humedad, presión y temperatura), el intervalo utilizado para 2θ estuvo entre 15° y 100° , con un incremento de 0.02° y un tiempo de 4s por paso. Cada difractograma obtenido fue analizado mediante el método de Rietveld.

La difracción de rayos x es una herramienta que permite identificar las fases cristalinas, las transiciones de fase, tamaño de la partícula, polimorfismo, entre otras características. Para realizar el análisis se utiliza muestra en polvo para garantizar que cada cristal microscópico esté orientado de forma aleatoria. Más información sobre las diferentes técnicas de difracción en ambientes no naturales como la variación de temperatura se encuentran en el apartado de los anexos. Los difractogramas obtenidos para el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ se encuentran destallados en la sección 3.1.

2.2.2. Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es una técnica utilizada en patrones de difracción de neutrones y rayos x, la que permite obtener información detallada sobre la disposición de los átomos en un cristal, incluyendo sus posiciones, factores de escala, parámetros de red y otros parámetros

estructurales. Este procedimiento fue desarrollado por Hugo Rietveld a fines de la década de 1960 y desde entonces se ha convertido en una técnica estándar en el campo de la cristalografía. Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental haciendo uso método de los mínimos cuadrados. Este ajuste se fundamenta en minimizar la función residuo entre los valores teóricos con los valores experimentales de la siguiente forma[40, 41]:

En la sección de anexos se explica con más detalles sobre el refinamiento Rietveld que en este trabajo fue realizado haciendo uso del programa Fullprof suite[42, 43].

2.2.3. Mediciones Magnéticas

A través de las mediciones magnéticas se ha determinado la susceptibilidad magnética al incrementar el porcentaje del dopante (cromo) en el compuesto. Se utilizaron procesos de Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) para comprender cómo cambia el comportamiento magnético del material en función de la temperatura.

En la medición Zero Field Cooling (ZFC), la muestra es enfriada hasta alcanzar una temperatura baja sin aplicar un campo magnético externo. Durante este enfriamiento, los momentos magnéticos de la muestra tienden a alinearse aleatoriamente debido a la agitación térmica. Cuando se alcanza la temperatura mínima deseada, se aplica un campo magnético a la muestra, que para este trabajo fueron $H=200$ Oe o 500 Oe. Luego se mide la susceptibilidad magnética (capacidad del material para magnetizarse en respuesta a un campo magnético aplicado) mientras se aumenta gradualmente la temperatura. Las mediciones ZFC proporcionan información sobre las propiedades magnéticas intrínsecas de un material, como son, determinar las transiciones de fase magnética y la temperatura a la que ocurren.

Durante la medición Field Cooling (FC), la muestra se enfría con un campo magnético externo aplicado, que para este trabajo fueron nuevamente $H=200$ Oe o 500 Oe. Conforme la

temperatura disminuye, el momento magnético de la muestra tiende a alinearse con la dirección del campo magnético aplicado. Después de alcanzar la temperatura mínima deseada, el campo magnético externo no es retirado y se mantiene constante, mientras que la susceptibilidad magnética se mide a medida que aumenta la temperatura.

La principal diferencia entre las mediciones ZFC y FC es la historia magnética de la muestra durante el enfriamiento. La historia magnética se refiere a la capacidad de ciertos materiales para retener información magnética durante un período de tiempo prolongado. Esto implica que un material con memoria magnética puede mantener su estado magnético incluso cuando se elimina la fuente de campo magnético que lo generó.

Estas técnicas son de importancia durante en el estudio de superconductores, nanopartículas, óxidos magnéticos y otros materiales, ya que ayuda a identificar la temperatura de transición de fase magnética [44, 45, 46, 47].

Las mediciones con $H=500$ Oe fueron realizadas para temperaturas entre 50 y 385K en la Universidad San Francisco de Quito utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) incorporado al equipo Versalab de Quantum Design. En cambio, las mediciones con $H=200$ Oe fueron realizadas para temperaturas entre 10 y 350K en el magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design disponible en el Centro Atómico Bariloche (Argentina).

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se describen los resultados obtenidos durante la síntesis de los compuestos mediante los diferentes procesos, así como la difracción de rayos x y el refinamiento Rietveld. Se analiza también los resultados obtenidos sobre la medición de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para medidas FC y ZFC.

3.1. Resultados de elaboración del compuesto

3.1.1. Resultados Proceso A

Este proceso inició desde los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y los análisis de rayos x se realizaron luego de los tratamientos a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para determinar si la muestra presento la formación del compuesto CaV_2O_6 y luego CaV_2O_4 .

La difracción de rayos x luego del tratamiento a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ permitió determinar que el compuesto previo a la obtención del CaV_2O_4 fue CaV_2O_6 . Esto fue determinado al comparar los picos principales del compuesto con los difractogramas de la bibliografía correspondiente [38] (ver

figura 3.1(a)). Los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X para la muestra tratada a 1200°C confirmaron la formación del compuesto CaV_2O_4 . Sin embargo, también se evidenció la presencia de picos asociados a la fase de impureza de V_2O_3 (ver figura 3.1(b)), además de la aparición de un pico cercano a $2\theta \approx 36^{\circ}$ que no pudo ser identificado (ver recuadro figura 3.1(b)).

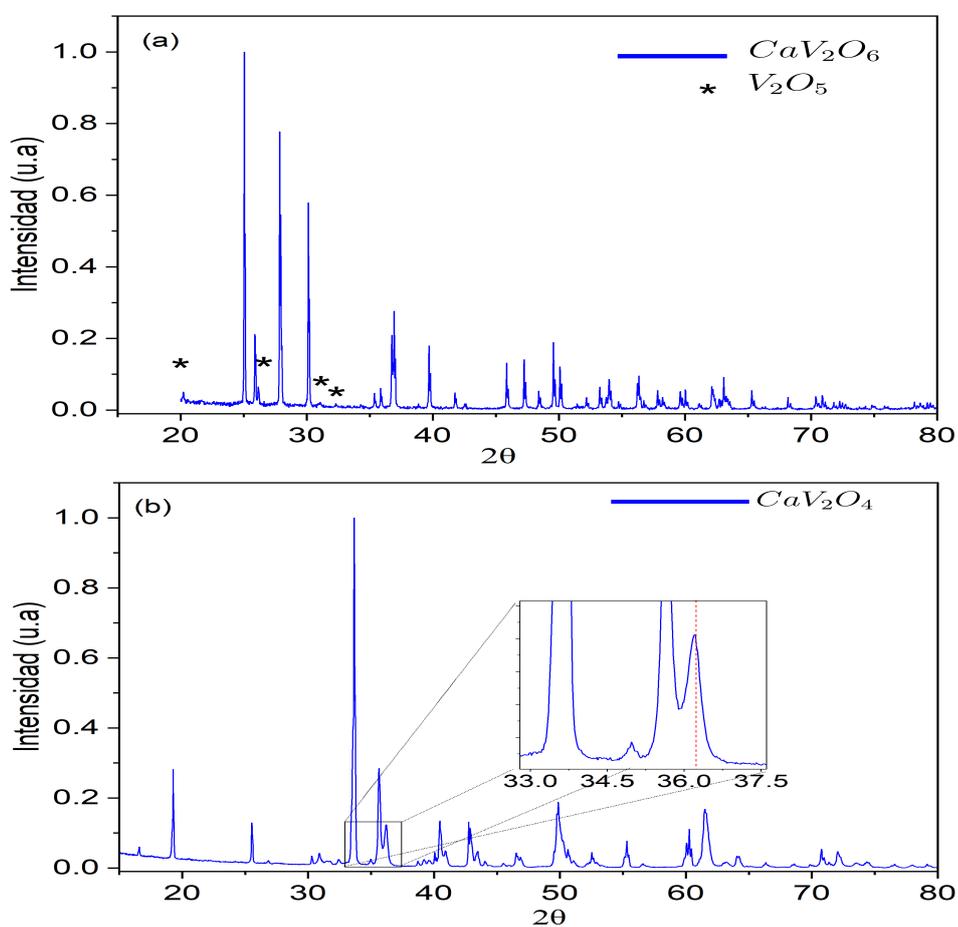


Figura 3.1: a) Compuesto CaV_2O_6 obtenida a 600°C . b) Compuesto CaV_2O_4 obtenido a 1200°C , donde se magnifica en un recuadro y en líneas punteadas se muestra el pico de la impureza cercano a $2\theta \approx 36^{\circ}$

Como era esperable, debido a la presencia de las impurezas el refinamiento Rietveld de

la muestra CaV_2O_4 , no es adecuado. La figura 3.2 presenta el resultado del análisis Rietveld del CaV_2O_4 , donde se observa que la curva teórica (curva negra) no se ajusta con los datos experimentales del difractograma (puntos rojos).

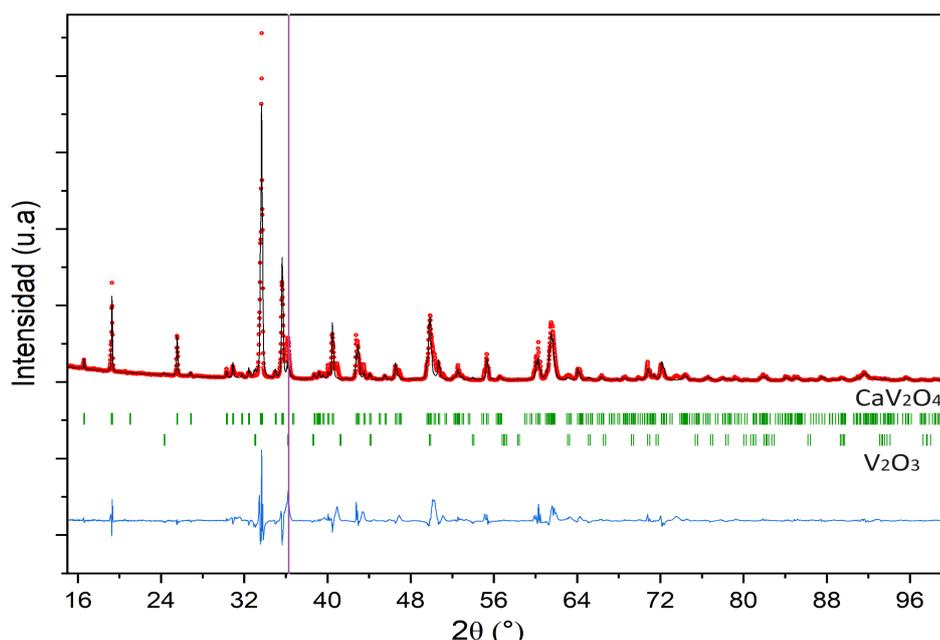


Figura 3.2: Refinamiento Rietveld para el difractograma del compuesto CaV_2O_4 . Los círculos rojos representan las intensidades experimentales, la línea negra la curva teórica calculada. La línea azul representa la diferencia entre lo observado y lo calculado, mientras que las barras verdes representan las posiciones de Bragg para la fase principal CaV_2O_4 y la impureza V_2O_3 .

Adicionalmente, en la figura 3.2 se observa nuevamente el pico cercano a 36° antes mencionado, que no corresponde con los picos de la fase principal, ni al V_2O_3 . Los picos principales de la impureza V_2O_3 se localizan en los ángulos de 24° , 33° y 54° , estos valores fueron identificados mediante los difractogramas de la literatura pertinente [48, 49].

Después del tratamiento térmico a 1200°C , se llevó a cabo la difracción de rayos X para la muestra $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con las diferentes concentraciones de cromo. En la figura 3.3, se aprecian los difractogramas, donde las muestras con concentraciones de cromo del 1%, 3%, y

7% exhiben también el pico cercano a $2\theta \approx 36^\circ$.

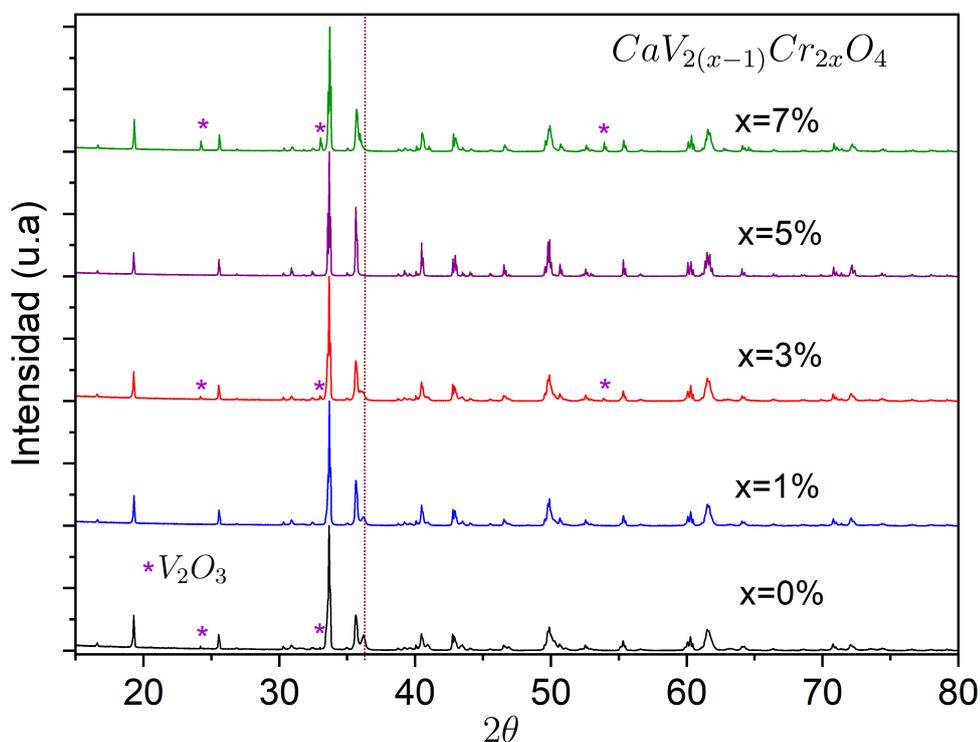


Figura 3.3: Difractograma del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con sus diferentes concentraciones de cromo. La recta trazada cercana a $2\theta \approx 36^\circ$ permite visualizar la impureza que no pertenece a la fase principal ni al V_2O_3 .

De la figura 3.3 se puede observar que no existe cambio en la fase del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, manteniéndose igual al compuesto CaV_2O_4 . Los picos principales de la impureza de V_2O_3 se encuentran alrededor de los ángulos 24° , 33° , y 54° , siendo más notorios en los compuestos con $x = 3\%$ y $x = 7\%$, mientras que en el CaV_2O_4 se identifican únicamente dos picos principales. Algo notable es que la impureza en torno a $2\theta \approx 36^\circ$ desaparece al incrementar el dopaje.

Se realizó únicamente el refinamiento para el CaV_2O_4 , debido a que todas las muestras presentaban las mismas impurezas y no podrían ser consideradas para el siguiente proceso. Los

parámetros en el refinamiento Rietveld que se deben considerar para que un resultado sea adecuado fue descrito en el capítulo anterior. Los valores cuantitativos del refinamiento se presentan en la tabla 3.1, lo que conduce a la conclusión de que esta muestra no cumple con los criterios requeridos para estudiar sus propiedades físicas.

Parámetros de confianza	χ^2	R_{exp}	R_{wp}
Valores	58.87	30.1	35.9

Tabla 3.1: Resultados del refinamiento de Rietveld para el compuesto CaV_2O_4

El resultado principal en este proceso fue la obtención de la fase del vanadato de calcio CaV_2O_4 y las muestras dopadas, aunque con un porcentaje de impureza de V_2O_3 muy alto, y una impureza alrededor de $2\theta \approx 36^\circ$.

3.1.2. Resultados Proceso B

El proceso B se realizó con el objetivo de reducir la impureza de V_2O_3 en las muestras de $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$.

El tratamiento térmico inició en $700^\circ C$, y el primer objetivo fue obtener el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_6$ al finalizar el tratamiento térmico en la mufla[38]. Luego se envió al horno tubular a $1200^\circ C$ para obtener el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. En la figura 3.4a se observa el difractograma del compuesto sin dopar, CaV_2O_6 , cuyo tratamiento térmico inició en $700^\circ C$, y se puede observar que mantiene varios picos que corresponden al precursor V_2O_5 . Los picos del V_2O_5 fueron determinados al comparar el difractograma obtenido con los resultados del artículo de Jun-yi Xiang[38].

Las muestras obtenidas posteriormente al tratamiento térmico en la mufla fueron enviadas al horno tubular con una atmósfera de H_2 y Ar tal como se mencionó en la sección 2.1.2. La figura 3.4b presenta el difractograma correspondiente a la muestra CaV_2O_4 obtenida luego del trata-

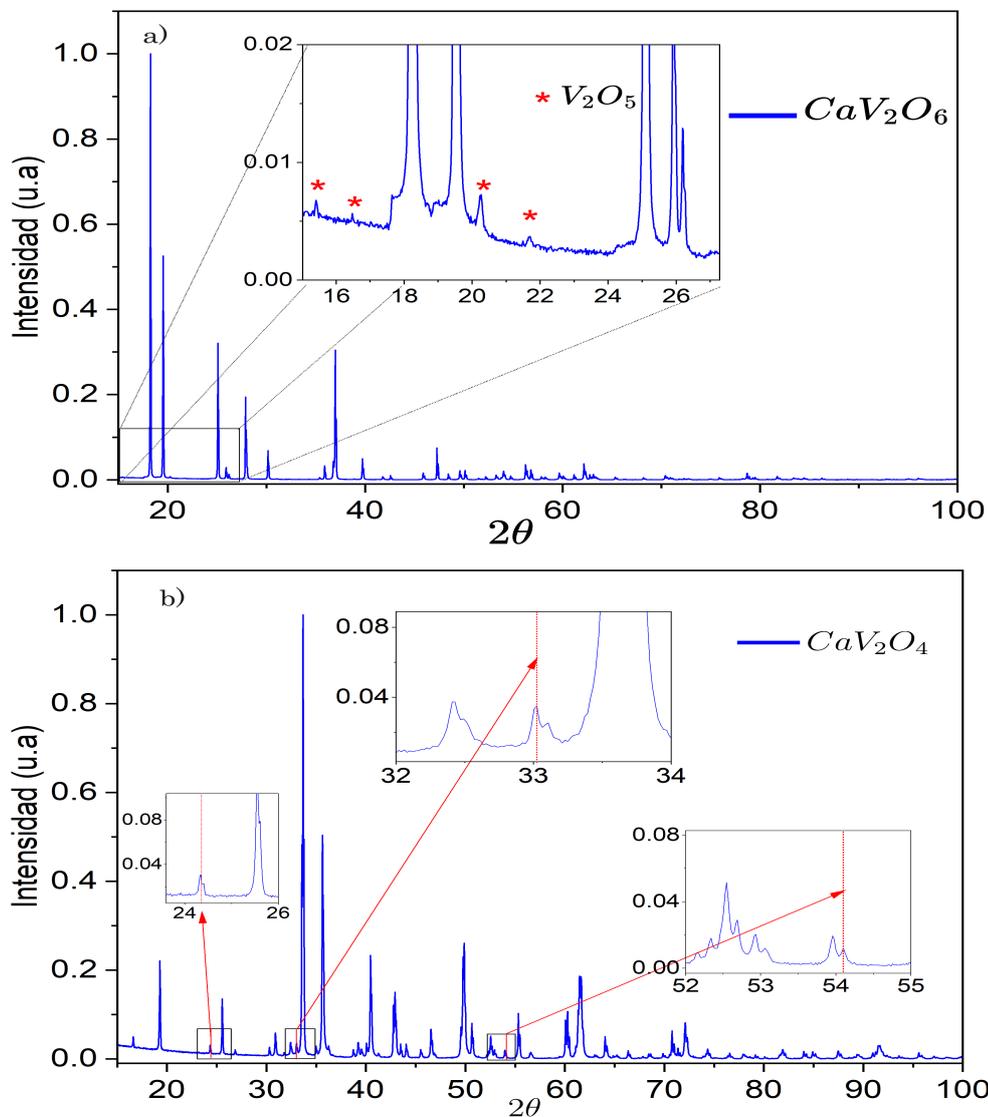


Figura 3.4: a) Difractograma del compuesto CaV_2O_6 obtenido a $700^\circ C$. El recuadro indica los picos correspondientes a V_2O_5 que no fueron eliminados. b) Difractograma del compuesto CaV_2O_4 obtenido a $1200^\circ C$. En cada recuadro se indica el pico principal de la impureza V_2O_3 .

miento térmico a $1200^\circ C$. Este difractograma permite corroborar la formación del compuesto CaV_2O_4 , aunque también se puede visualizar la presencia de los picos de la impureza de V_2O_3 en los ángulos de 24° , 33° y 54° , respectivamente. Una diferencia importante con el proceso A

es que la impureza detectada en la figura 3.1b con un pico alrededor de $2\theta \approx 36^\circ$ ya no está presente en este difractograma.

La figura 3.5 presenta el resultado del análisis de Rietveld de la muestra de vanadato de calcio CaV_2O_4 . Se observa que la curva teórica (línea negra) no se ajusta bien a los datos experimentales (puntos rojos) y los parámetros de confianza en el refinamiento Rietveld son altos (ver tabla 3.2), por lo que no se va a considerar esta muestra para estudiar sus propiedades físicas.

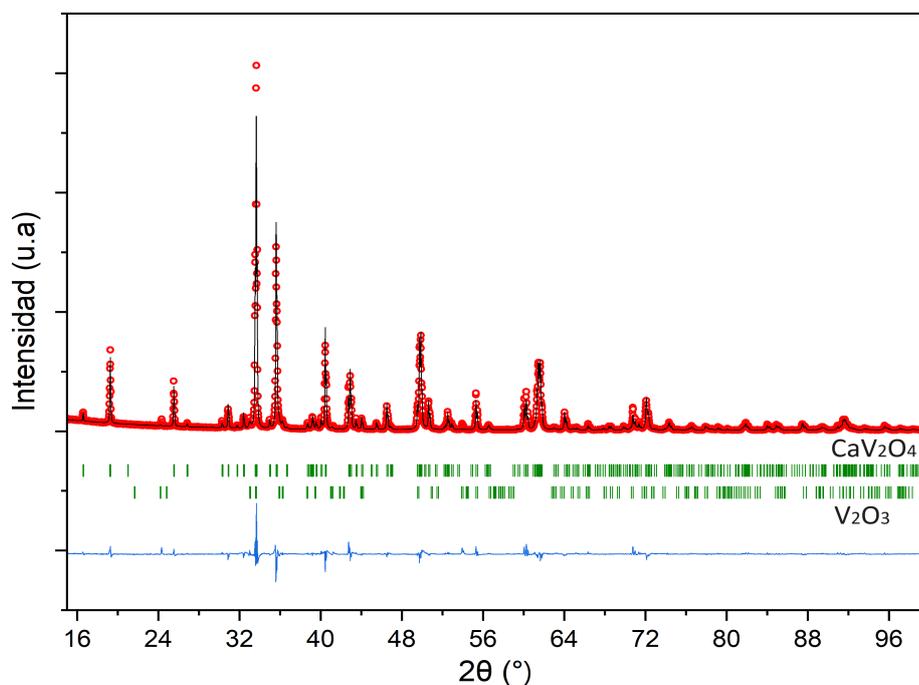


Figura 3.5: Refinamiento Rietveld para el difractograma del compuesto CaV_2O_4 . Los círculos rojos representan las intensidades experimentales, la línea negra la curva teórica calculada. La línea azul representa la diferencia entre lo observado y lo calculado, mientras que las barras verdes representan las posiciones de Bragg para la fase principal CaV_2O_4 y la fase de la impureza V_2O_3 .

%	χ^2	R_{exp}	R_{wp}	% masa V_2O_3
0	12.5	12.6	14.8	6.98
2	14.1	13.8	16.2	4.06
4	17.7	15.1	17.9	6.67
6	13.5	14	16.1	8.22

Tabla 3.2: Resultados numéricos correspondientes al refinamiento Rietveld para la muestra $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con las diferentes concentraciones de cromo. Esta muestra inició su proceso en $700^\circ C$

En la figura 3.6 se presentan los difractogramas de todas las muestras. Se puede observar los picos de la impureza de V_2O_3 que se encuentran presentes en todas las muestras (ver líneas punteadas).

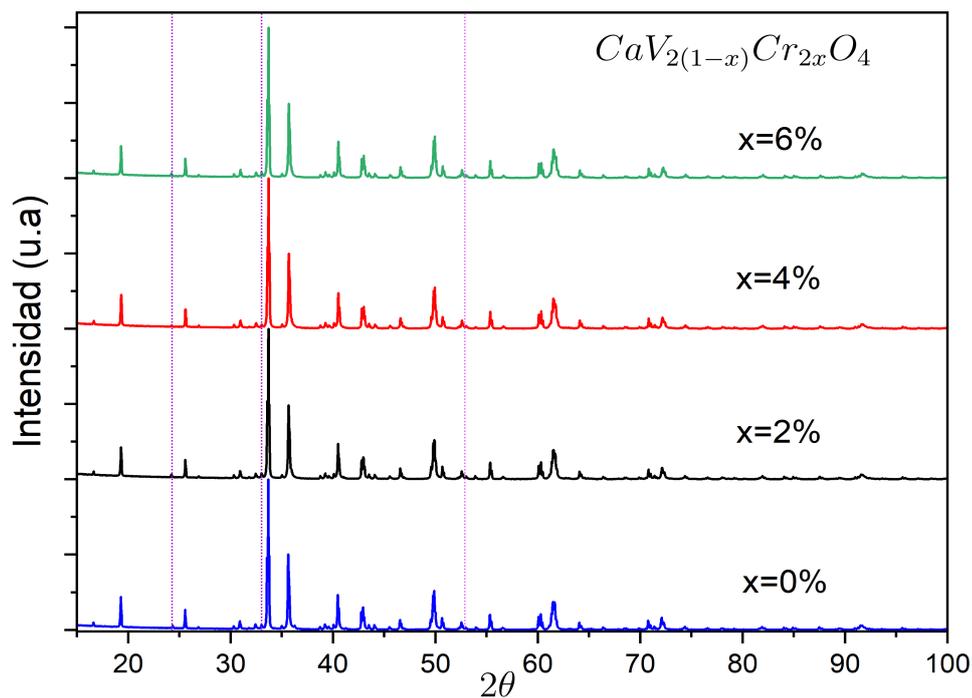


Figura 3.6: Difractograma del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ obtenido a $1200^\circ C$ para diferentes concentraciones de cromo

3.1.3. Resultados Proceso C

Este nuevo proceso inicio su tratamiento térmico en la mufla a 400°C y finalizó en 700°C , pasando por diferentes temperaturas intermedias. Al finalizar el tratamiento térmico en la mufla las muestras fueron enviadas al horno tubular, donde la primera calcinación se realizó a 1100°C y la segunda a 1200°C . Se aplicó una atmósfera de Ar e H_2 como se detalla en la sección 2.1.3.

En la figura 3.7a Se comparan los difractogramas de rayos x obtenidos entre el proceso B y C luego de finalizar el tratamiento térmico en la mufla. La figura 3.7b permite comprobar la formación del compuesto CaV_2O_6 para $x=0$, mostrando una reducción significativa del precursor V_2O_5 entre el proceso B y C. En la figura 3.7b ($x=4\%$) no se evidenció presencia del precursor V_2O_5 .

Para obtener $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ se realizó el tratamiento térmico a altas temperaturas en el horno tubular posteriormente a este, se realizó la comparación de los difractogramas entre los procesos B y C (figura 3.8).

El difractograma de la figura 3.8a permite evidenciar la formación del compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con $x=0$, donde se observa que existió una reducción significativa de la impureza V_2O_3 en el proceso C, en comparación con el proceso B. Se evidencia un resultado similar para el compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con $x=4\%$ (figura 3.8b). Estos resultados sugieren que, si bien se logró una reducción de la impureza en comparación con los procesos anteriores, esta no desaparece por completo en las diferentes muestras.

En la figura 3.9 se presenta el resultado del análisis de Rietveld para los dos difractogramas $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, con $x=0$ y $x=4\%$, luego del proceso C y el tratamiento final a 1200°C . Estos resultados permiten evidenciar un buen ajuste entre la curva teórica (curva negra) y la curva experimental (puntos rojos). Para $x=2$ y $x=6\%$ los resultados obtenidos son similares.

Luego del proceso térmico a bajas temperaturas, los difractogramas de rayos x permitieron

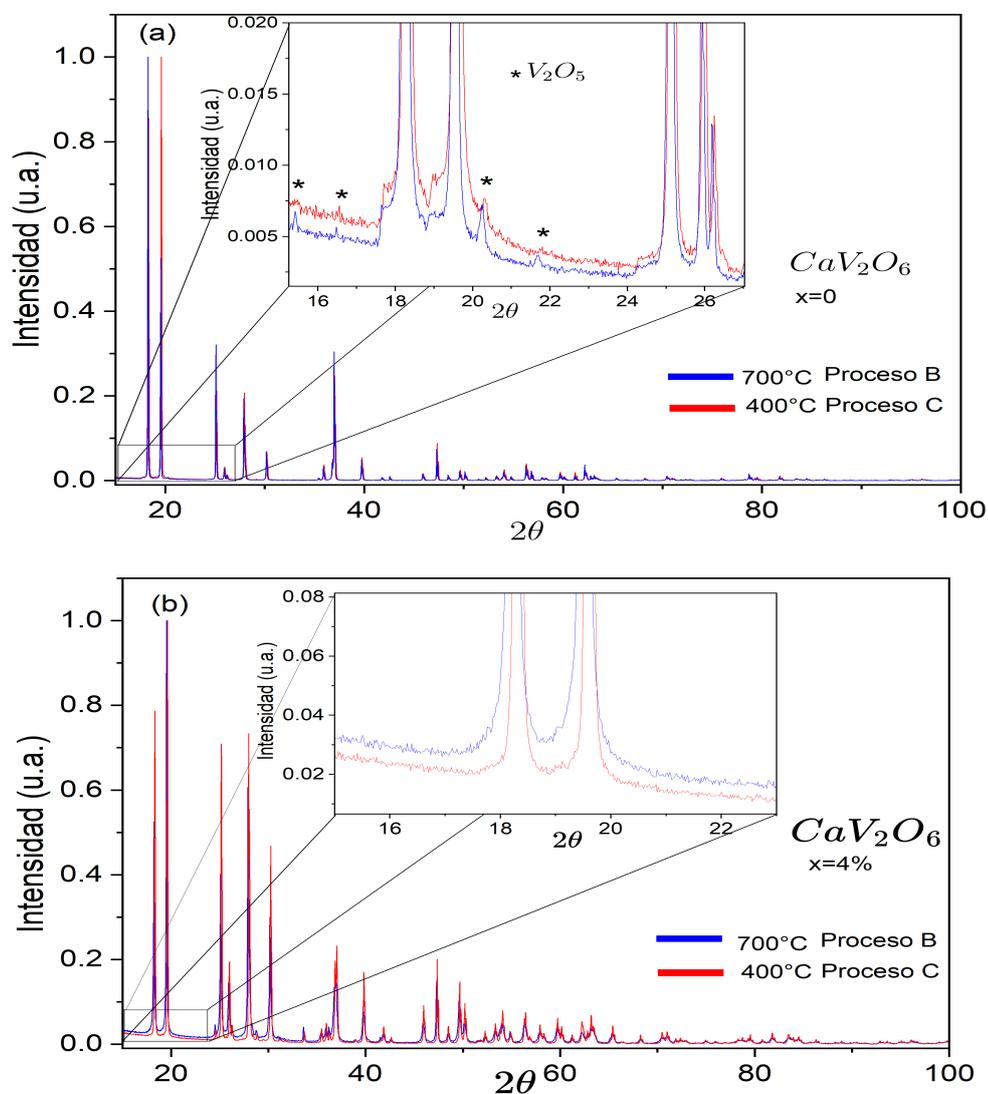


Figura 3.7: a) Comparación entre los difractogramas de las muestras sin dopar ($x=0$). b) Comparación entre los difractogramas de las muestras para $x=4\%$. El proceso B (curva azul) empezó el tratamiento térmico en $700^\circ C$. El proceso C (curva roja) empezó el tratamiento térmico en $400^\circ C$.

corroborar la formación del compuesto CaV_2O_6 , y una reducción importante del precursor V_2O_5 en las diferentes muestras. Este es un resultado importante, dado que la existencia de V_2O_5 en la muestra final depende de la existencia de V_2O_5 como impureza en el CaV_2O_6 .

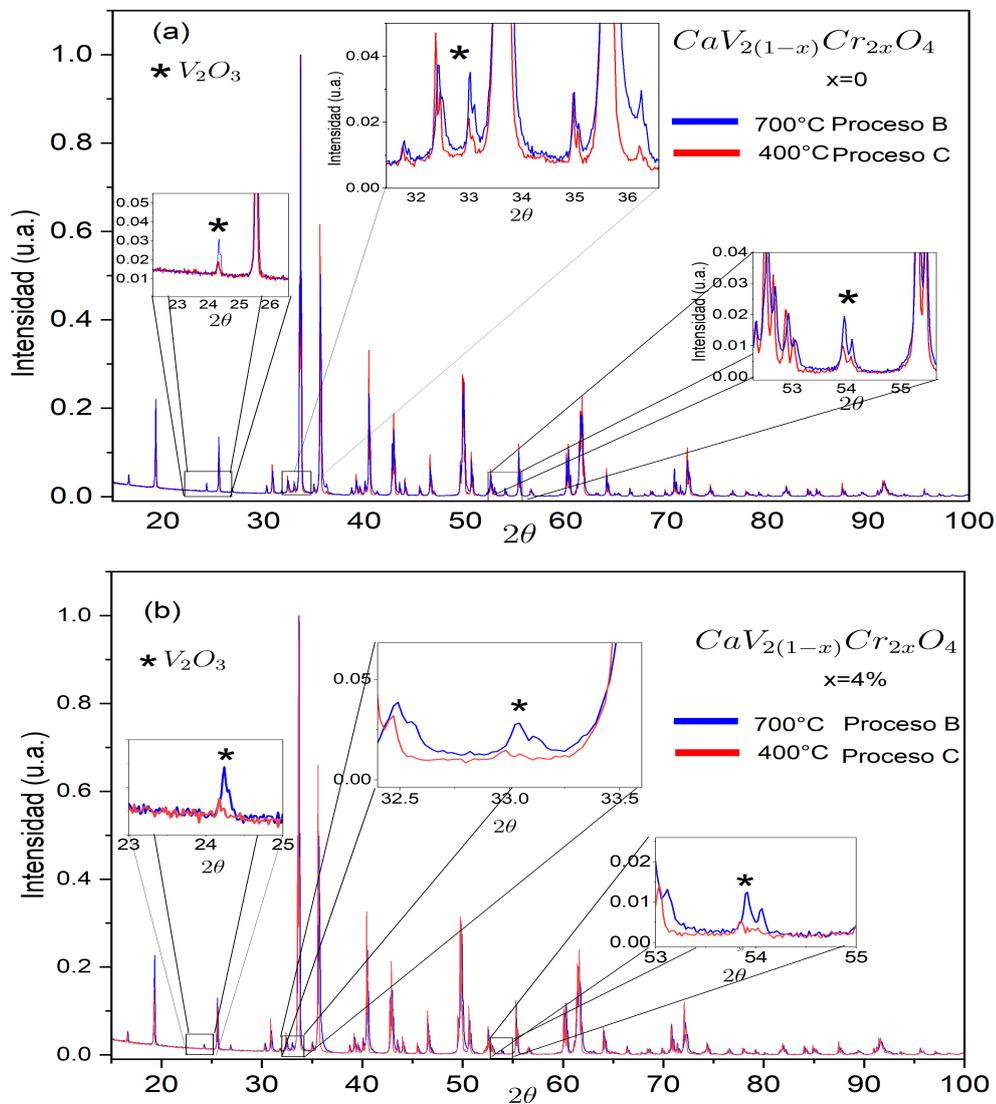


Figura 3.8: Comparación entre los difractogramas de las muestras sin dopar ($x=0$)(a) y las muestras con $x=4\%$ (b), obtenidas a 1200°C . El proceso B (curva azul) empezó el tratamiento térmico en 700°C , El proceso C (curva roja) empezó el tratamiento térmico en 400°C .

En la figura 3.10 se observa la evolución del compuesto sin dopar desde bajas temperaturas en la mufla, dando lugar al CaV_2O_6 , mientras se reduce la presencia de V_2O_5 conforme se incrementa la temperatura en la mufla. Este resultado es un paso intermedio en la formación del

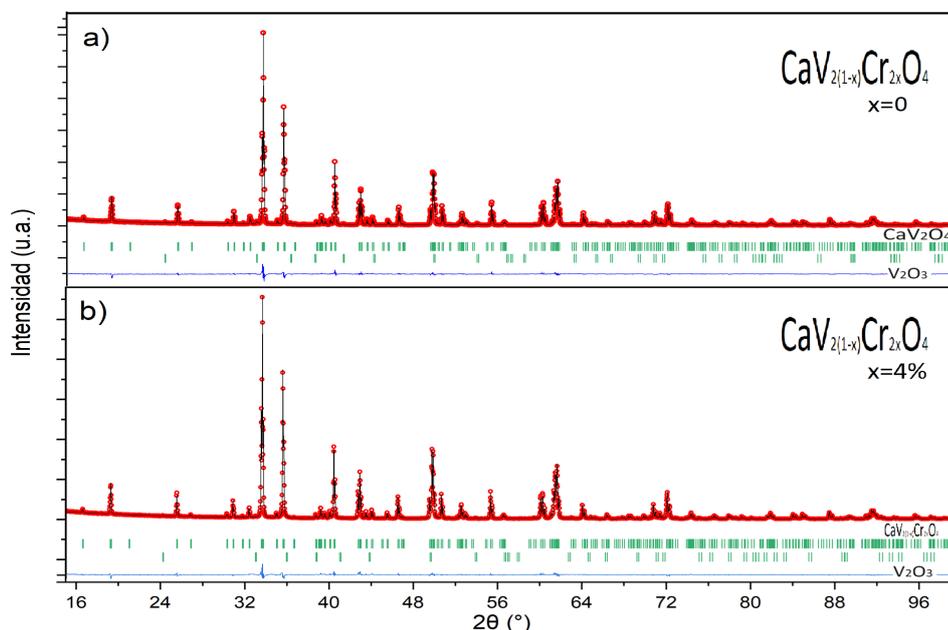


Figura 3.9: Refinamiento Rietveld para el difractograma del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, para $x=0$ (a) y $x=4\%$ (b). Los círculos rojos representan las intensidades experimentales, la línea negra representa la curva teórica calculada. La línea azul representan la diferencia entre lo observado y lo calculado, mientras que las barras verdes representan las posiciones de Bragg para la fase principal y la impureza V_2O_3 .

compuesto CaV_2O_4 .

Para detallar los resultados se ha seleccionado únicamente la muestra sin dopar ($x=0$) y la de $x=4\%$. Se debe mencionar que las muestras con las concentraciones de cromo con $x=2\%$ y $x=6\%$ presentaron resultados similares.

Aunque la impureza de V_2O_3 se mantiene presente en todas las muestras, es importante remarcar que su concentración no es tan alta como en las muestras de los procesos A y B. Esto se ha cuantificado mediante el refinamiento Rietveld de los difractogramas de todas las muestras obtenidas del proceso C (ver tabla 3.3). Comparando con la tabla 3.2 notamos que los valores correspondientes χ^2 y el porcentaje de masa de la impureza de V_2O_3 disminuyeron notoriamente para todas las muestras. Este resultado evidencia que este proceso fue adecuado, por lo que la

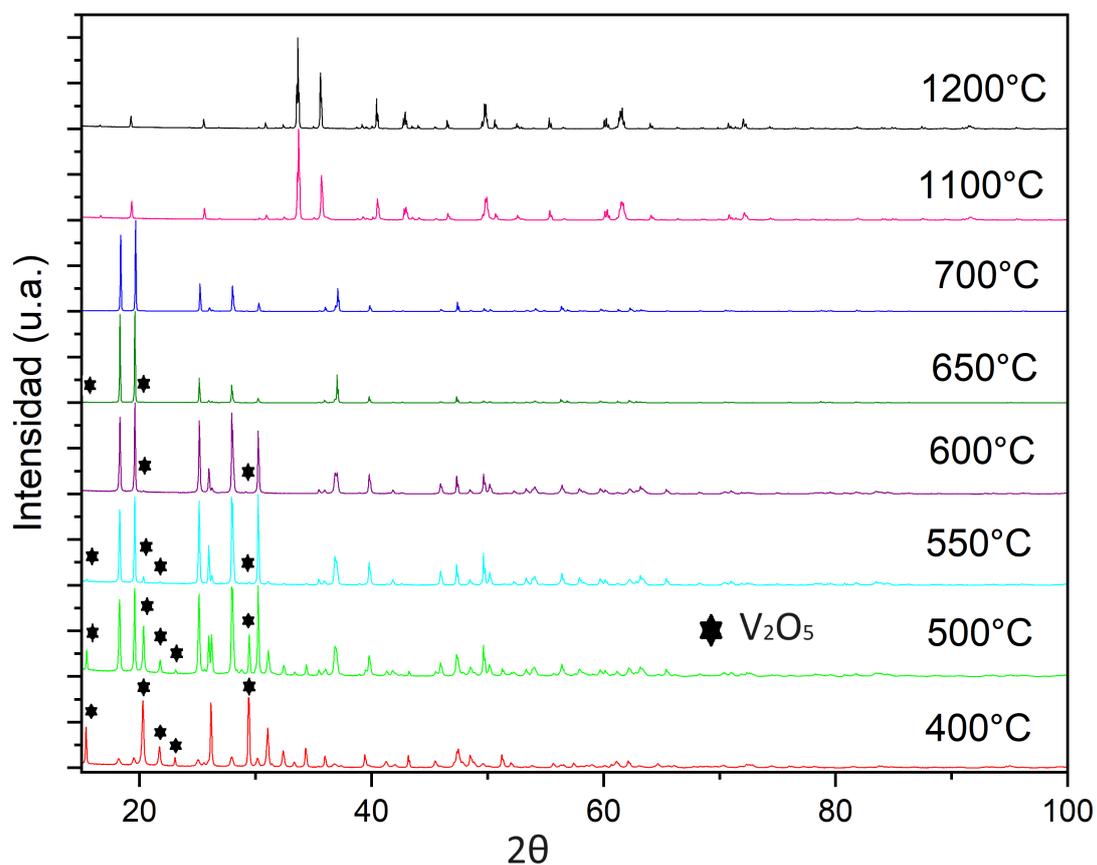


Figura 3.10: Difractograma de la muestra CaV_2O_4 para las diferentes cocciones (cada difractograma esta normalizado). Se puede ver la evolución desde los 400°C hasta los 1200°C. Se observa que los picos principales del precursor V_2O_5 se van reduciendo al incrementar la temperatura.

baja concentración de V_2O_3 permite continuar con los diferentes estudios de propiedades físicas del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$.

%	% masa $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$	% masa V_2O_3	χ^2	R_{exp}	R_{wp}
0	98.37	1.63	4.57	4.66	9.96
2	98.28	1.72	3.83	4.48	8.78
4	98.77	1.23	3.69	4.62	8.89
6	99.31	0.69	4.24	5.05	10.04

Tabla 3.3: Resultados numéricos correspondientes al refinamiento Rietveld para las muestras $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con las diferentes concentraciones de cromo.

Al ingresar concentraciones de cromo muy pequeñas la estructura principal no cambia. Esto quiere decir que los átomos de cromo que pasan a ocupar los sitios del vanadio no afectan la forma de la estructura cristalina, aunque el tamaño de los parámetros de red debería reducirse debido a la diferencia del radio iónico de Cr^{3+} (0.615Å) y V^{3+} (0.64Å)¹. Esto se comprueba con el cambio en los parámetros de red obtenidos luego del análisis de Rietveld que se resumen en la tabla 3.4. En la figura 3.11 se visualiza el cambio de los parámetros de red al incrementar la concentración de cromo, donde se observa que el volumen de la celda unitaria disminuye esencialmente de manera lineal con x, tal como se espera al incluir Cr en lugar de V.

Cr %	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volumen Celda unitaria (Å ³)
0	10.674750	9.20884	3.008815	295.772727
2	10.674564	9.207292	3.007568	295.595295
4	10.673035	9.205338	3.007167	295.451664
6	10.672634	9.203489	3.005445	295.211246

Tabla 3.4: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria, obtenidos del refinamiento Rietveld para las muestras $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con las diferentes concentraciones de cromo.

¹<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

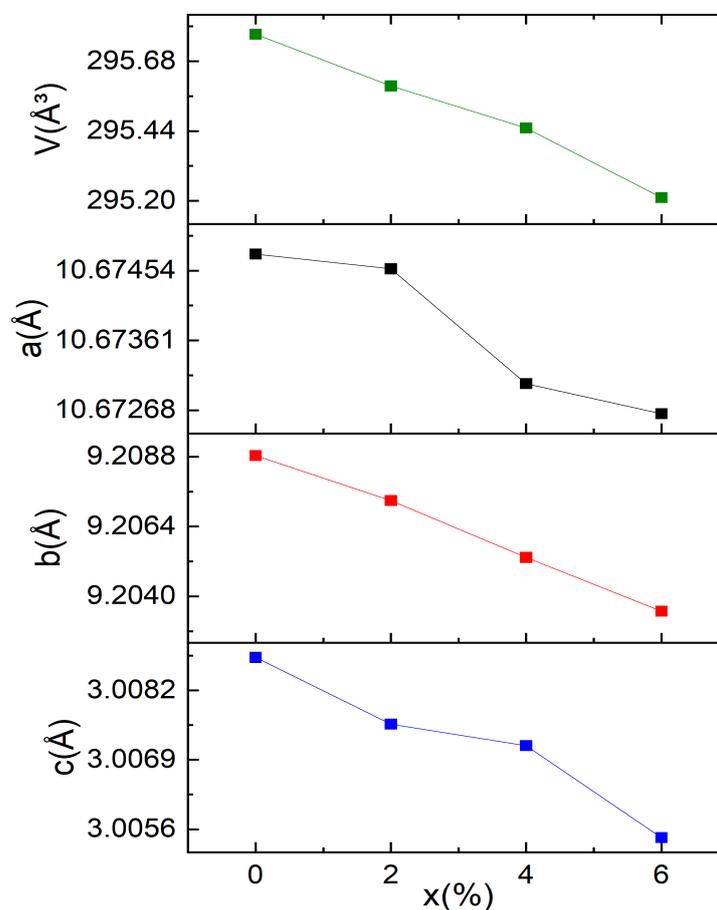


Figura 3.11: Volumen de la celda unitaria y parámetros de red del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ para los diferentes valores de x .

El efecto Jahn-Teller en el CaV_2O_4 comprime los octaedros VO_6 , lo que resulta en una distancia horizontal (a lo ancho de las escaleras de vanadio) más reducida entre V_1 y O_4 en comparación con las distancias verticales (a lo largo de las patas de la escalera) entre V_1-O_4 y V_1-O_1 (ver Tabla 3.5 y Figura 3.12a).

Al introducir Cr^{3+} en el CaV_2O_4 , el efecto Jahn-Teller se atenúa debido a que el Cr^{3+} tiene los tres electrones ocupando cada uno de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} . Esto provoca que el octaedro

	V_1-O_4 (Å)	V_1-O_1 (Å)
Distancia vertical	2.089(3)	2.072(3)
Distancia horizontal	1.994(4)	

Tabla 3.5: Las distancias verticales y la distancia horizontal para el octaedro VO_6 en el CaV_2O_4 . Se observa que, debido al efecto Jahn-Teller, el octaedro experimenta una compresión en el eje horizontal.

deje de estar comprimido, resultando en que la distancia horizontal ya no sea tan reducida y las distancias verticales no sean tan largas. Por lo tanto, la distancia vertical disminuye con el dopaje, mientras que la distancia horizontal se incrementa. En la Figura 3.12b se visualizan las distancias V-V en el eje vertical (d_l) y en el eje horizontal de las cadenas V_1 y V_2 (d_{z1} y d_{z2}), mientras que en la Tabla 3.6 se resumen los valores de estas distancias.

Cadena	V_1		V_2	
	d_l (Å)	d_z (Å)	d_l (Å)	d_z (Å)
0	3.00881(1)	3.0838(13)	3.00881(1)	3.0657(12)
2	3.00757(1)	3.0830(11)	3.00757(1)	3.0669(11)
4	3.00662(1)	3.0840(12)	3.00662(1)	3.0656(11)
6	3.00544(1)	3.0881(14)	3.00544(1)	3.0694(14)

Tabla 3.6: Distancias entre átomos de vanadio obtenidos mediante el refinamiento Rietveld para las cadenas de vanadio V_1 - V_2 . Los valores en paréntesis indican el error en las últimas cifras.

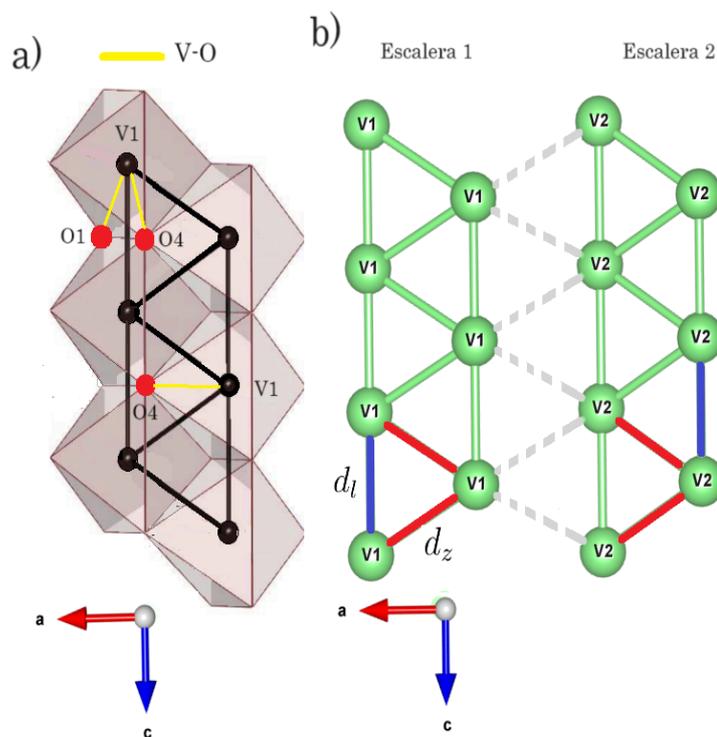


Figura 3.12: a) Estructura octaédrica VO_6 , muestra las distancias entre V-O. b) Cadenas en zig zag que forman las escaleras de vanadios V1 y V2. Se muestra las distancias entre los vanadios a lo largo d_l y ancho d_z de la cadena.

Se observa que las distancias V-V en el eje vertical para las cadenas V_1 y V_2 (d_l) son idénticas y disminuyen a medida que aumenta el dopaje, como se ilustra en la Figura 3.13. En contraste, las distancias horizontales (d_z) tienden a mostrar un aumento al incrementar el dopaje de Cr (ver figura 3.13). Estos cambios en las distancias entre los átomos de vanadio y entre vanadio y oxígeno al aumentar el dopaje serán cruciales al analizar las interacciones magnéticas presentes en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ a bajas temperaturas.

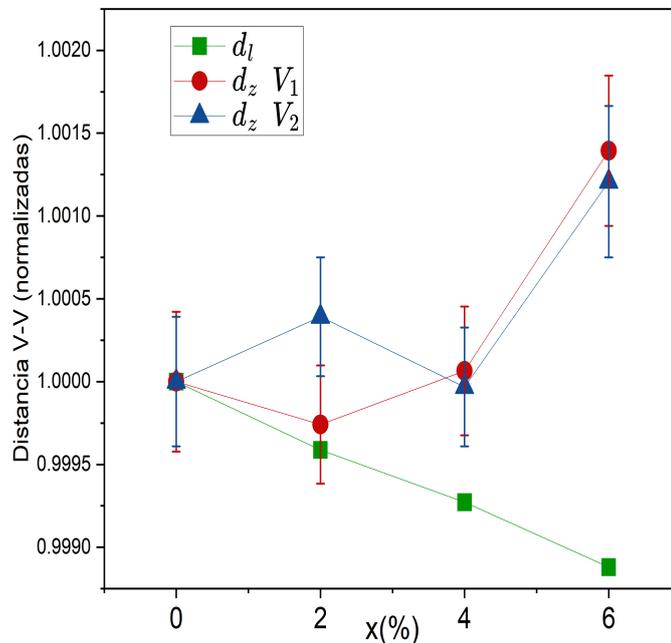


Figura 3.13: Distancias V-V normalizadas para las cadenas V_1 y V_2 del compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ para los diferentes valores de x .

3.2. Propiedades magnéticas del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$

En este capítulo, se exponen los resultados de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, considerando dos valores de campo magnético externo aplicado y para dos intervalos de temperatura distintos. En ambas instancias, se llevaron a cabo mediciones tanto FC y ZFC. Los resultados proporcionados por el magnetómetro representan el momento magnético (M) en unidades de emu, el cual está vinculado al campo magnético aplicado y al peso del compuesto. La susceptibilidad magnética por unidad de masa (χ) se obtiene entonces

$$\chi = \frac{M}{Hm} \left[\frac{\text{emu}}{\text{Oe g}} \right] \quad (3.1)$$

donde H es el campo magnético aplicado y m es la masa de cada muestra. La Tabla 3.7 proporciona los valores de masa de cada muestra utilizados en las distintas mediciones de magnetización.

$\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$	H=500 Oe	H=200 Oe
x=0	0.01985 g	0.0546 g
x=2 %	0.0317 g	0.0547 g
x=4 %	0.027 g	0.0583 g
x=6 %	0.0253 g	0.0528 g

Tabla 3.7: Valores de la masa en gramos del compuesto $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con diferentes concentraciones de cromo, empleados en las mediciones de magnetización

3.2.1. Resultados Magnéticos con H=500 Oe

En la Figura 3.14 se presenta la respuesta de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ con diferentes concentraciones de Cr, al aplicar un campo magnético $H=500$ Oe en un rango de temperatura desde 50K hasta 385K. A partir de esta figura, se observa que la respuesta FC exhibe un valor mayor de susceptibilidad magnética en comparación con las curvas ZFC. Esto indica que las curvas mantienen un comportamiento reversible para temperaturas elevadas $>245\text{K}$, mientras que al disminuir la temperatura por debajo de los 245K estas comienzan a separarse ligeramente, indicando la existencia de una pequeña anisotropía magnética que evita reversibilidad de la magnetización. Para el CaV_2O_4 las temperaturas donde se alcanzan los máximos se encuentran entre 250K-300K. Estos valores han sido reportados en estudios previos [10, 11], mostrando características de un sistema frustrado y/o un sistema antiferromagnético de baja dimensionalidad, lo que implica la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes.

Por otro lado, todas las muestras presentan signos de una transición antiferromagnética en

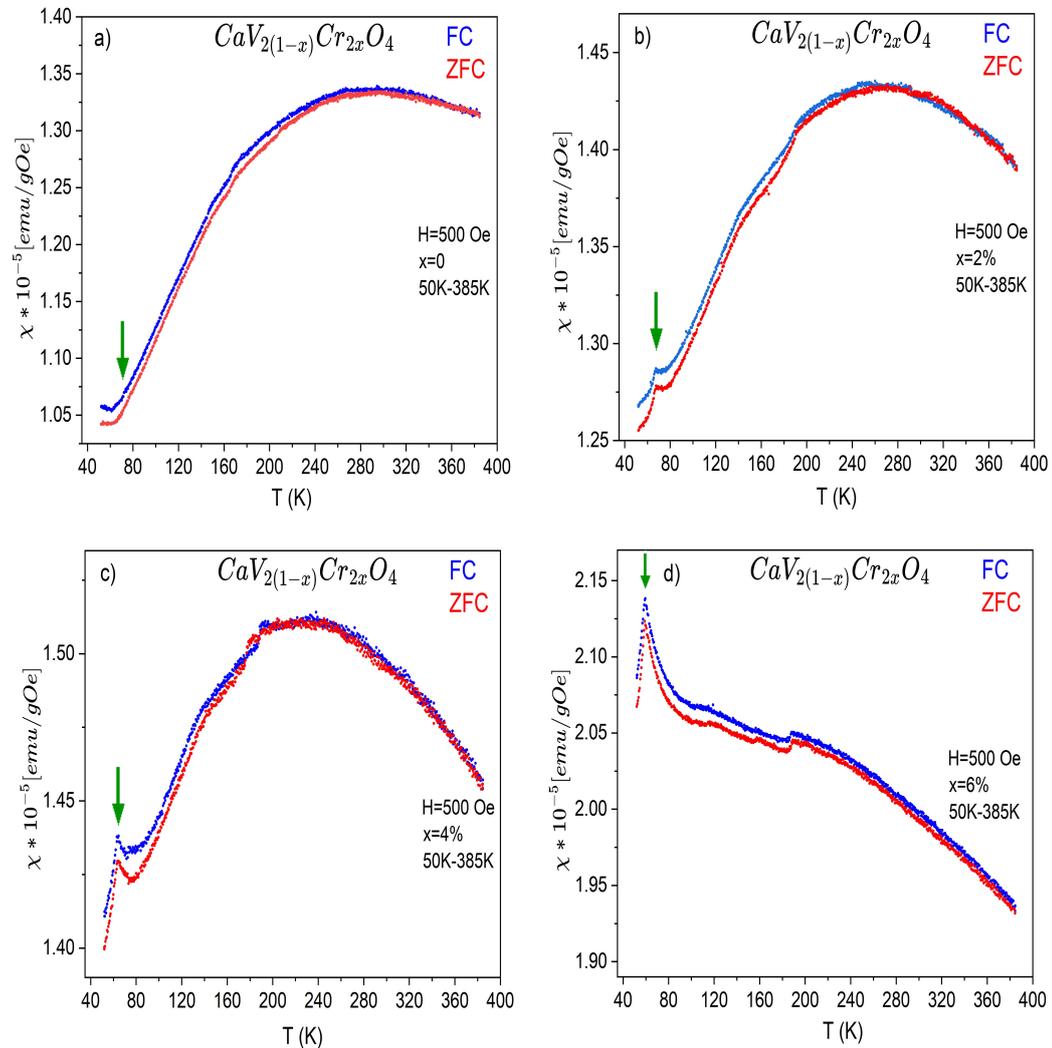


Figura 3.14: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el sistema $\text{CaV}_2(1-x)\text{Cr}_2x\text{O}_4$. Cada recuadro presenta las curvas con las diferentes concentraciones de cromo, aplicando un campo externo de $H=500$ Oe en un rango de temperatura entre 50K y 385K. Las flechas muestran las transiciones antiferromagnéticas que se presentan en las diferentes muestras.

la temperatura de Néel, que depende del dopaje. En el caso de $x=0$, esta transición se observa tenuemente en $T_N \approx 77$ K para la curva FC (ver figura 3.15). Para las muestras dopadas, la transición se hace muy evidente en una temperatura de Néel que decrece al aumentar el dopaje, como se muestra en la figura 3.15.

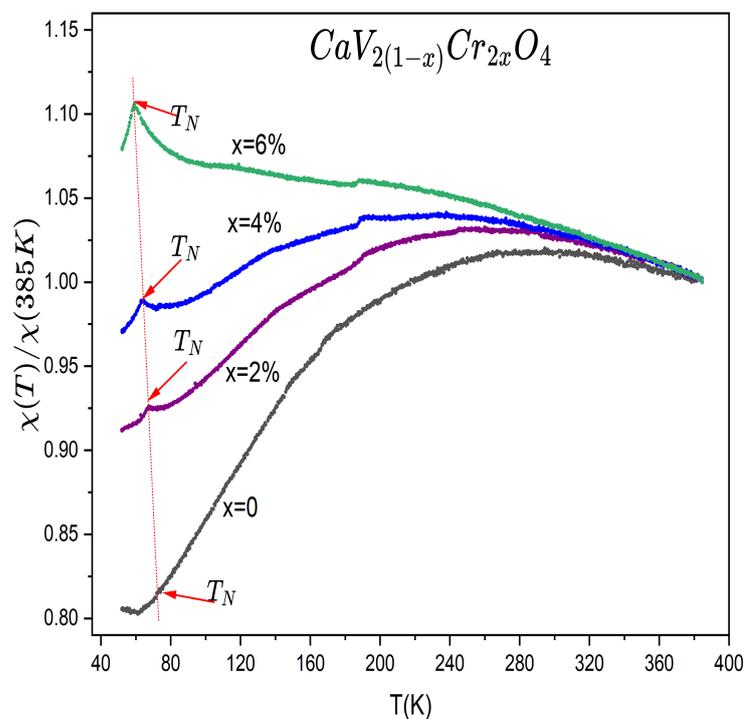


Figura 3.15: Susceptibilidad magnética normalizada vs temperatura para el sistema $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ para la curva FC. Los valores de χ están normalizados para facilitar la visualización.

Finalmente, es interesante notar que la susceptibilidad aumenta con el dopaje (ver figura 3.16, lo que probablemente está vinculado a la contribución de electrones desapareados que aporta el Cr^{3+} .

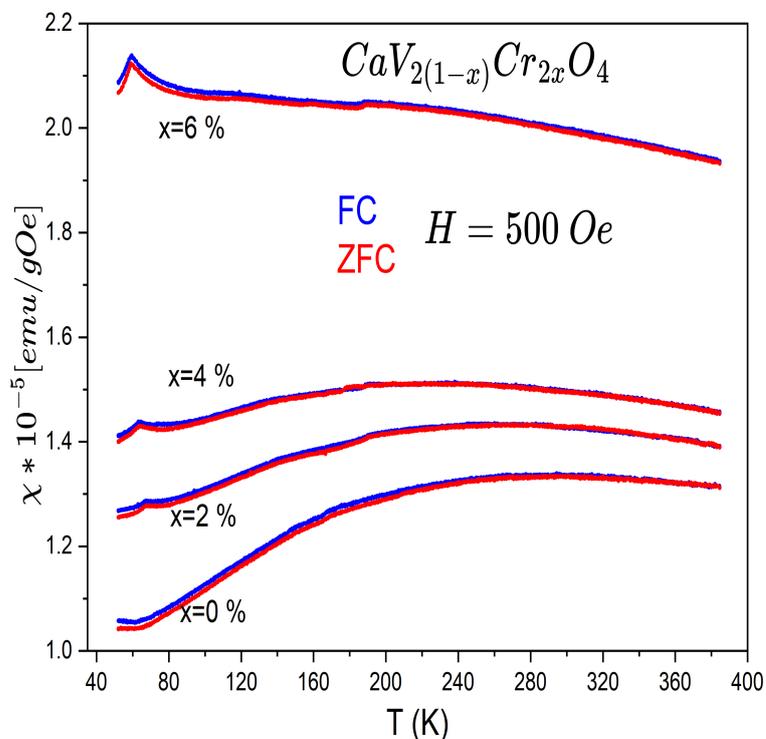


Figura 3.16: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el sistema $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con diferentes concentraciones de Cr para un campo $H=500$ Oe en un rango de temperatura entre 50K y 385K.

3.2.2. Resultados Magnéticos con H=200 Oe

Los resultados de estas mediciones se presentan en la figura 3.17. Al igual que con los resultados obtenidos con un campo magnético $H=500$ Oe, se observa que las respuestas de la susceptibilidad magnética en las curvas FC son mayores en comparación con las curvas ZFC. La diferencia radica en que la separación entre las curvas FC y ZFC inicia a temperaturas más elevadas (≈ 350 K) debido a que la energía de anisotropía tiene efectos más importantes para campos magnéticos más pequeños.

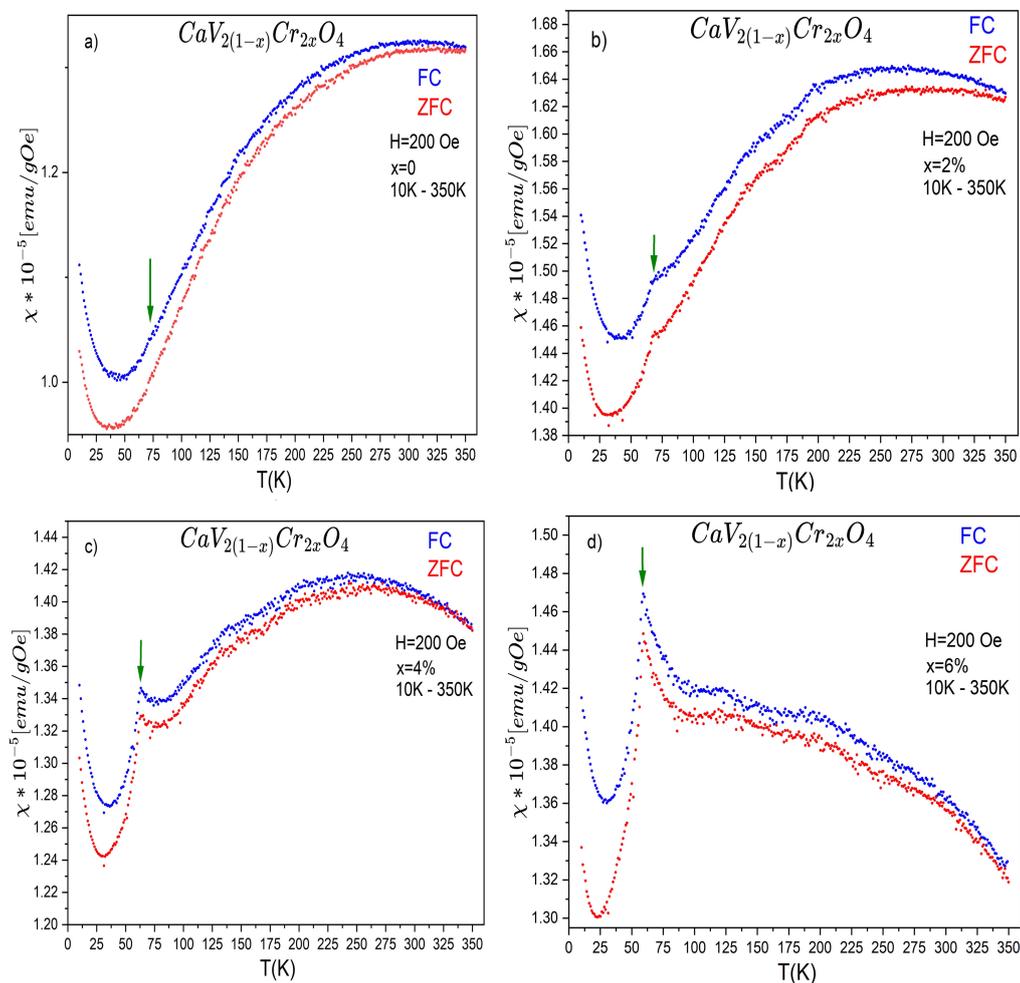


Figura 3.17: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el sistema $\text{CaV}_2(1-x)\text{Cr}_2x\text{O}_4$. Cada recuadro presenta las curvas con las diferentes concentraciones de cromo, aplicando un campo externo de $H=200$ Oe en un rango de temperatura entre 10 y 350K. Las flechas muestran las transiciones antiferromagnéticas que se presentan en las diferentes muestras.

En la figura 3.18 se observa la variación de la susceptibilidad magnética del compuesto para las diferentes concentraciones de Cr. Se observa que la susceptibilidad magnética no sigue la misma tendencia que los resultados obtenidos con $H=500$ Oe (figura 3.16). Esto sugiere que el Cr además de incrementar la susceptibilidad, también incrementa la anisotropía del

$CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ por lo que a campos magnéticos pequeños la competencia entre ambos efectos produce una respuesta más compleja que para campos más altos, donde la anisotropía pierde relevancia.

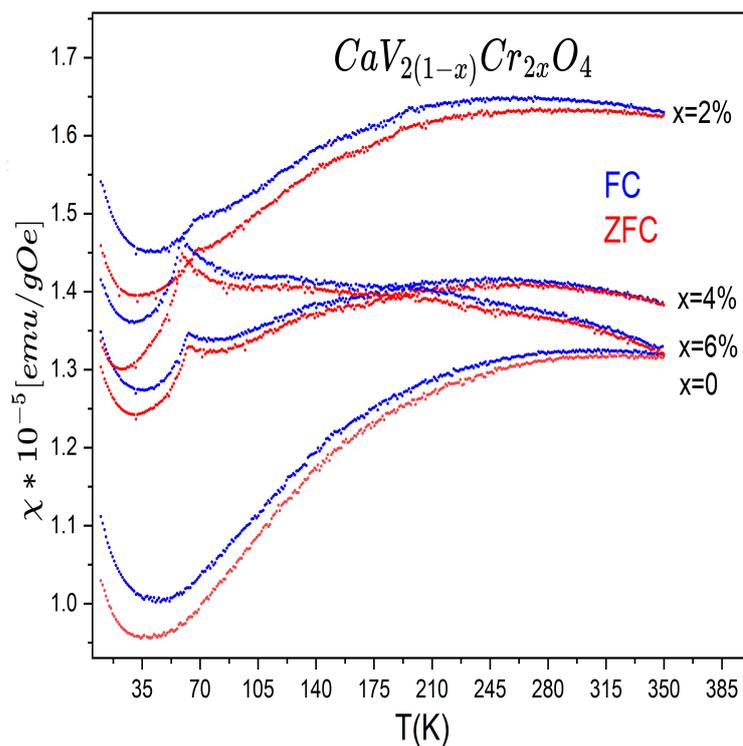


Figura 3.18: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el sistema $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. Evolución de las muestras para diferentes porcentajes de dopaje aplicando un campo de 200 Oe para un rango de temperatura entre 10K y 350K.

Así como para el caso con $H=500$ (figura 3.15), la 3.19 muestra las transiciones hacia el estado antiferromagnético a temperaturas por debajo de la temperatura de Néel. Para la muestra sin dopar ($x=0$), la temperatura de Néel tiene un valor de $T_N \approx 74K-75K$, que es similar a los resultados hallados a 500 Oe, y lo reportado en estudios previos [9, 10]. Para las diferentes muestras dopadas, nuevamente se observa que la temperatura de Néel decrece al aumentar el dopaje.

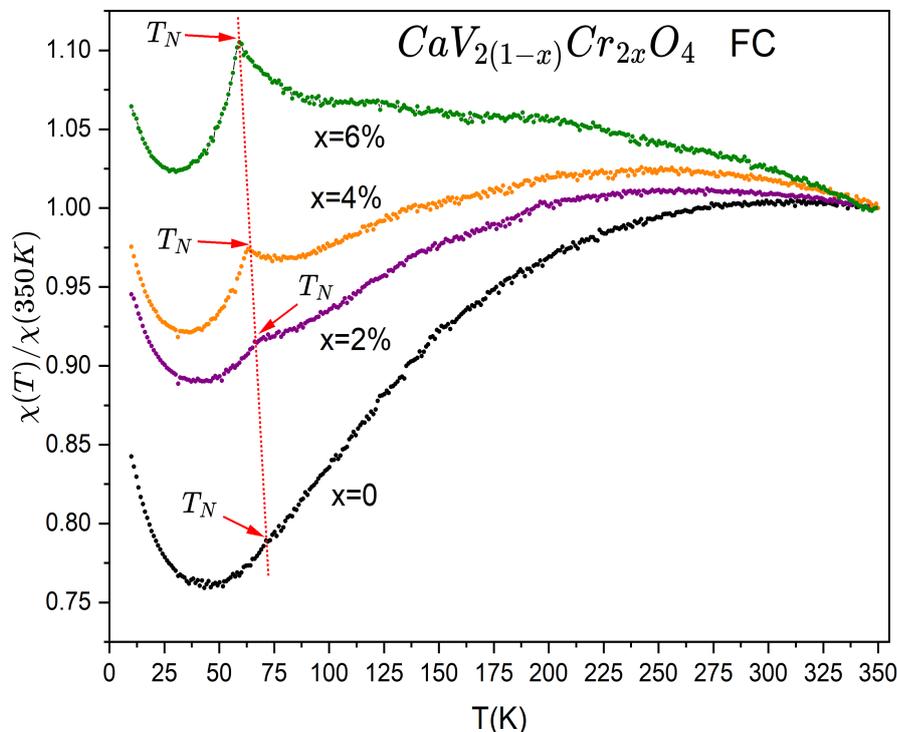


Figura 3.19: Susceptibilidad magnética normalizada vs temperatura para el sistema $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$. Evolución de las muestras para diferentes porcentajes de dopaje aplicando un campo de $H=200$ Oe para un rango de temperatura entre 10K y 350K. Los valores de χ están normalizados para facilitar la visualización.

La tabla 3.8 resume los valores de las temperaturas de Néel obtenidas con $H=200$ Oe.

Compuesto	T_N (K)
$x=0$	75
$x=2\%$	70
$x=4\%$	63
$x=6\%$	59

Tabla 3.8: Temperaturas de Néel donde se evidencia las transiciones de fase para el compuesto $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ con las diferentes concentraciones de cromo.

La figura 3.18 muestra que, por debajo de la temperatura de Néel la susceptibilidad magnética decrece hasta alcanzar un mínimo para una temperatura alrededor de 45K y luego empieza

a crecer conforme disminuye la temperatura. El comportamiento paramagnético en la respuesta FC del CaV_2O_4 ha sido reportado en estudios previos realizados por Niazi [9]. Se atribuye este comportamiento a propiedades intrínsecas del material, específicamente al promedio de la susceptibilidad anisotrópica, y no a respuestas asociadas con impurezas magnéticas.

3.2.3. Discusión

Las mediciones de susceptibilidad magnética con campos de 200 Oe y 500 Oe evidenciaron una transición de fase magnética, donde la temperatura de Néel decrece al incrementar el dopaje (ver figura 3.20). Para comprender y responder cómo el dopaje con Cr^{3+} reduce la temperatura de Néel al incrementar el dopaje, es necesario tener en cuenta que el CaV_2O_4 es un sistema de baja dimensionalidad y con tendencia a la frustración magnética, lo que lo hace muy sensible a perturbaciones como defectos, alteraciones de la estructura cristalina, dopaje, etc.

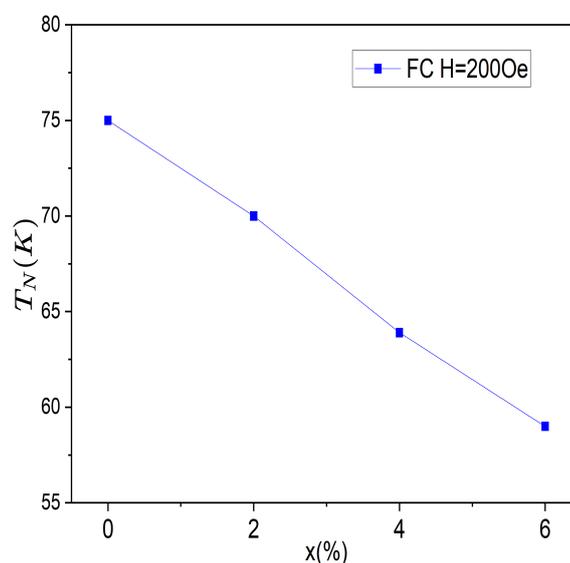


Figura 3.20: Variación de la temperatura de Néel en función del nivel de dopaje.

En el compuesto CaV_2O_4 los octaedros formados por V^{3+} presentan efecto Jahn-Teller, con

una débil frustración magnética (ver sección 1.6.3). Por otro lado, cuando el CaV_2O_4 sufre una transición estructural a la fase monoclinica la frustración magnética es removida, dando lugar a un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance por debajo de 75K. Al dopar el CaV_2O_4 con Cr^{3+} observamos que los parámetros de red se reducen (ver figura 3.11), lo cual tiene sentido debido a que el radio iónico del Cr^{3+} es más pequeño que el radio iónico del V^{3+} . En principio, podría pensarse que esta reducción en los parámetros de red puede afectar la transición magnética en el $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, incrementando el valor de la interacción de intercambio al reducir el tamaño de la celda cristalina. Sin embargo, el efecto observado es opuesto, con una temperatura de Néel que decrece al dopar con Cr. En realidad, para entender nuestros resultados debemos analizar el cambio que ocurre en las distorsiones estructurales al incluir el Cr. La distorsión Jahn-Teller se produce cuando un sistema tiene orbitales degenerados, por lo que para eliminar la degeneración orbital y reducir su energía el sistema sufrirá una distorsión geométrica (el octaedro se comprime o se alarga). Esto es evidente en el V^{3+} , donde los dos electrones desapareados se ubican en los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , dando lugar a que las distancias V-O estén comprimidas horizontalmente (juntando las patas de las escaleras de V) y alargadas verticalmente (separando los vanadios contiguos en una misma pata de la escalera de V), como se muestra en la figura 3.12. Esto da lugar a que el orbital d_{xy} baje su energía con respecto a los otros dos orbitales, haciendo que la ocupación electrónica de los mismos no sea equivalente. Sin embargo, en el Cr^{3+} hay tres electrones ocupando los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , haciendo que una distorsión del octaedro no sea favorable en este caso. Eso da lugar a que las distancias V-O y Cr-V alrededor del octaedro CrO_6 del $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ empiecen a cambiar. Dado que el Cr^{3+} favorece octaedros no distorsionados, esto implica que la distancia horizontal se alargue, mientras que la distancia vertical se comprima al incrementar el dopaje. Esto se evidencia en que las distancias V-V a lo largo de la escalera (distancia entre peldaños) decrecen y las distancias entre

las patas aumentan al incrementar el dopaje (ver figura 3.13).

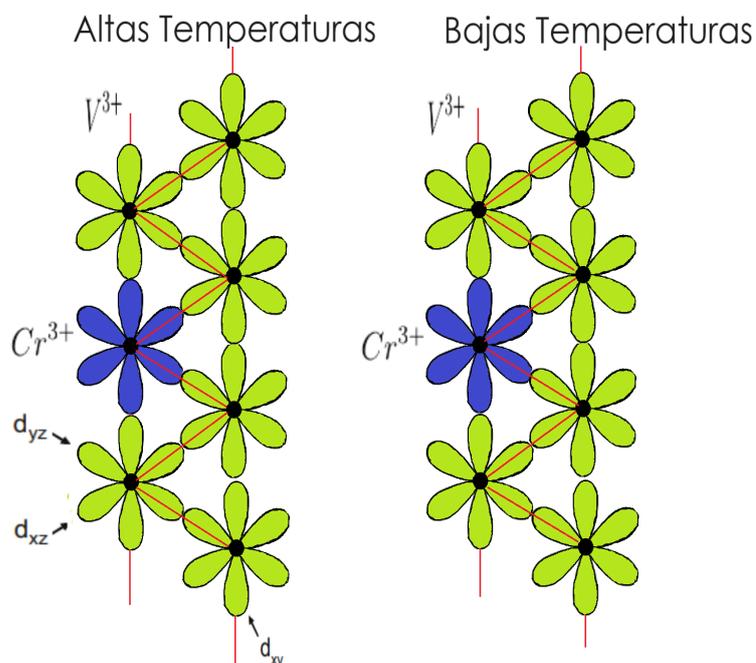


Figura 3.21: Interacción entre los orbitales del Cr^{3+} con el V^{3+} en las escaleras en zig zag en altas y bajas temperaturas. Los orbitales azules tiene un electrón, mientras que los orbitales verdes están parcialmente llenos con electrones.

Estos efectos estructurales dan lugar a que toda la red cristalina, especialmente en el entorno del Cr^{3+} , tenga octaedros VO_6 menos distorsionados. Por lo tanto, la ruptura de la degeneración del orbital d_{xy} con los otros dos orbitales ya no es tan importante, por lo que probablemente la ocupación electrónica de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} sea parcial. Estos cambios en la ocupación electrónica resultan en un incremento de la frustración magnética entre las cadenas, debido a la interacción entre los orbitales del Cr^{3+} y el V^{3+} (ver figura 3.21), debilitando el ordenamiento antiferromagnético y disminuyendo la temperatura de Néel al incrementar el dopaje con Cr. Es importante mencionar que el compuesto $CaCr_2O_4$, formado en su totalidad por Cr^{3+} , presenta una frustración magnética importante, con una temperatura de Néel más baja, $T_N \approx 43K$, y

con una estructura antiferromagnética helicoidal[50], muy diferente al CaV_2O_4 Podría entonces existir también la interacción Cr-Cr en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ que es totalmente frustrada. Sin embargo debido a que la cantidad del dopaje es pequeña esto es poco probable.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

Los resultados de los procesos A y B evidenciaron una alta presencia de impurezas de V_2O_5 en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_6$. Esto dio como resultado que al tratar las muestras a altas temperaturas el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ presente impurezas de V_2O_3 , por lo que estas muestras no fueron consideradas para estudios posteriores. Para el proceso C, la diferencia estuvo en el tratamiento térmico que se aplicó a bajas temperaturas. Este proceso permitió evidenciar una reducción significativa de la impureza de V_2O_5 en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_6$ a bajas temperaturas. Luego se envió las muestras al tratamiento térmico en altas temperaturas, lo que dio como resultado la reducción de la impureza de V_2O_3 , tal como se pudo corroborar con la excelente calidad de los refinamientos Rietveld.

Los resultados de difracción de rayos x muestran que la estructura cristalina permanece esencialmente igual a la estructura CaV_2O_4 , con una disminución de los parámetros de red al incrementar el dopaje. Este cambio en los parámetros de red está relacionado con el radio iónico del cromo, que es menor al radio iónico del vanadio. Al introducir cromo en el compuesto, observamos que existe un cambio en las distancias de V-O en los octaedros, lo que da lugar al cambio de las distancias V-V en las escaleras de iones de V^{3+} . Estos cambios están asocia-

dos principalmente a la disminución de la distorsión estructural de los octaedros de oxígeno alrededor del Cr^{3+} , debido a que el Cr^{3+} no presenta distorsión Jahn-Teller.

Los resultados magnéticos que se obtuvieron con diferentes campos aplicados permitieron evidenciar que el cromo incrementa la susceptibilidad para campos magnéticos altos, mientras que la anisotropía pierde relevancia. Para campos magnéticos bajos se incrementa la susceptibilidad, pero también la anisotropía del $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ lo que da lugar a una respuesta más compleja debido a la competencia entre ambos efectos. En las mediciones con los diferentes campos aplicados se pudo evidenciar también la presencia de una transición de fase hacia un estado ordenado antiferromagnético para diferentes temperaturas de Néel. En el CaV_2O_4 la temperatura de Néel obtenida es similar a lo reportado en estudios previos. Por otro lado, las mediciones de la susceptibilidad magnética para los dos campos aplicados evidenciaron la tendencia de la temperatura de Néel a decrecer con el incremento del dopaje. Al analizar los cambios que ocurren en las distorsiones estructurales cuando ingresa Cr^{3+} , notamos que los octaedros de oxígeno que rodean al Cr^{3+} están menos distorsionados. Por lo tanto, dado que la distorsión Jahn-Teller se hace menos relevante, es probable que el desdoblamiento de la energía de los orbitales t_{2g} de los iones de V^{3+} sea poco importante. Esto probablemente da lugar a una ocupación electrónica parcial de estos orbitales, alterando las interacciones de intercambio entre los iones magnéticos, tanto del Cr^{3+} como V^{3+} . El resultado de esto sería un aumento de la frustración magnética en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$, con el consiguiente debilitamiento del orden antiferromagnético y la disminución de la temperatura de Néel. De esta manera, en el $CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$ el aumento de la frustración y reducción de la temperatura de Néel están asociados principalmente a la disminución de la distorsión estructural que ocurre en el entorno de los iones de Cr^{3+} , lo cual altera las ocupaciones electrónicas de los orbitales afectando las interacciones magnéticas.

Nuestros resultados muestran en el $\text{CaV}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ el comportamiento típico de los sistemas fuertemente correlacionados, con estructuras y fases de baja dimensionalidad, donde los efectos electrónicos inducidos por dopaje afectan fuertemente tanto a las propiedades estructurales como magnéticas del sistema.

REFERENCIAS

- [1] Z.-X. Shen and D.S. Dessau. Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides — mott insulators and high-temperature superconductors. *Physics Reports*, 253(1–3):1–162, March 1995.
- [2] A K Raychaudhuri. Metal-insulator transition in perovskite oxides: A low-temperature perspective. *Adv. Phys.*, 44(1):21–46, January 1995.
- [3] D B McWhan and J P Remeika. Metal-Insulator transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. *Phys. Rev.*, 2(9):3734–3750, November 1970.
- [4] Yi Shen, Takahiro Nakayama, Masato Arai, Osami Yanagisawa, and Mituru Izumi. Magnetic phase transition and physical properties of spinel-type nickel manganese oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(6–8):947–950, June 2002.
- [5] D. A. Bonn. Are high-temperature superconductors exotic? *Nature Physics*, 2(3):159–168, March 2006.
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Muller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64:189–193, 1986.

- [7] T VULETIC, B KORINHAMZIC, T IVEK, S TOMIC, B GORSHUNOV, M DRESSEL, and J AKIMITSU. The spin-ladder and spin-chain system $(\text{La, Y, Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: Electronic phases, charge and spin dynamics. *Physics Reports*, 428(4):169–258, May 2006.
- [8] Oren Ofer, Yutaka Ikedo, Tatsuo Goko, Martin Månsson, Jun Sugiyama, Eduardo J Ansaldo, Jess H Brewer, Kim H Chow, and Hiroya Sakurai. Magnetic structure of the zigzag chain family $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ determined by muon-spin rotation. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(9), September 2010.
- [9] A. Niazi, S. L. Bud'ko, D. L. Schlagel, J. Q. Yan, T. A. Lograsso, A. Kreyssig, S. Das, S. Nandi, A. I. Goldman, A. Honecker, R. W. McCallum, M. Reehuis, O. Pieper, B. Lake, and D. C. Johnston. Single-crystal growth, crystallography, magnetic susceptibility, heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic. *Physical Review B*, 79(10), March 2009.
- [10] O. Pieper, B. Lake, A. Daoud-Aladine, M. Reehuis, K. Prokeš, B. Klemke, K. Kiefer, J. Q. Yan, A. Niazi, D. C. Johnston, and A. Honecker. Magnetic structure and interactions in the quasi-one-dimensional antiferromagnet. *Physical Review B*, 79(18), May 2009.
- [11] H Kikuchi, M Chiba, and T Kubo. Possible gapless chiral phase in a frustrated $S = 1$ 1D anti-ferromagnet, CaV_2O_4 . *Canadian Journal of Physics*, 79(11 – 12) : 1551 – 1555, December 2001.
- [12] B. F. Decker and J. S. Kasper. The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallographica*, 10(4):332–337, April 1957.

- [13] T. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Hara, J. Xu, B. Lake, J.-Q. Yan, A. Niazi, and D. C. Johnston. Orbital- and spin-driven lattice instabilities in quasi-one-dimensional CaV_2O_4 . *Physical Review B*, 98(9), September 2018.
- [14] X. Zong, B. J. Suh, A. Niazi, J. Q. Yan, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, and D. C. Johnston. ^{17}O and ^{51}V NMR for the zigzag spin-1 chain compound CaV_2O_4 . *Physical Review B*, 77(1), January 2008.
- [15] Silvana Raquel Guitarra Bastidas. Propiedades eléctricas Y Magnéticas del Sistema de Baja dimensionalidad CaV_2O_4 Dopado Con Itrio. *Repositorio Digital USFQ: Página de inicio*, 2011.
- [16] Fengjiao Ye, Haiyang Dai, Ke Peng, Tao Li, Jing Chen, Zhenping Chen, and Nannan Li. Effect of Mn doping on the microstructure and magnetic properties of CuFeO_2 ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(4):444–453, July 2020.
- [17] Varios. Vanadio (v): Configuración electrónica y diagrama de orbitales l, May 2022.
- [18] Kannan M Krishnan. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, London, England, August 2016.
- [19] Mahan. *Química Universitaria*. Addison Wesley, London, England, January 1990.
- [20] Wei-Xiong Zhang, Wei Xue, Jian-Bin Lin, Yan-Zhen Zheng, and Xiao-Ming Chen. 3D geometrically frustrated magnets assembled by transition metal ion and 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylate as triangular nodes. *CrystEngComm*, 10(12):1770, 2008.
- [21] David W. Snoke. *Solid State Physics: Essential Concepts*. Cambridge University Press, 2 edition, 2020.

- [22] 1.02: D-orbitals Splitting — chem.libretexts.org. https://chem.libretexts.org/Sandboxes/evlisitsyna_at_ualr.edu/Elena%27s_Book/Inorganic_Chemistry/1%3A_Crystal_Field_Theory/1.01%3A_Crystal_Field_Theory_new. [Accessed 04-11-2023].
- [23] Y. Tokura and N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, 288(5465):462–468, apr 2000.
- [24] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, London, England, August 2001.
- [25] Robert R Crichton. Basic coordination chemistry for biologists. In *Biological Inorganic Chemistry*, pages 21–34. Elsevier, 2012.
- [26] Sándor Tóth. Magnetism of 3d Frustrated Magnetic Insulators: α -CaCr₂O₄, β -CaCr₂O₄ and Sr₂VO₄, 2012.
- [27] Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - i—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905):220–235, July 1937.
- [28] Kliment I Kugel' and D I Khomskii. The jahn-teller effect and magnetism: transition metal compounds. *Soviet Physics Uspekhi*, 25(4):231–256, April 1982.
- [29] David C. Johnston. Magnetic dipole interactions in crystals. *Phys. Rev. B*, 93:014421, Jan 2016.
- [30] Philip Hofmann. *Solid state physics*. Blackwell Verlag, Berlin, Germany, 3 edition, July 2022.

- [31] Joginder Singh Galsin. *Solid state physics*. Academic Press, San Diego, CA, March 2019.
- [32] David J. Griffiths and Darrell F. Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York, NY, third edition edition, 2018.
- [33] Davide Tiana, Christopher H. Hendon, and Aron Walsh. Ligand design for long-range magnetic order in metal–organic frameworks. *Chem. Commun.*, 50(90):13990–13993, 2014.
- [34] Roderich Moessner and Arthur P. Ramirez. Geometrical frustration. *Physics Today*, 59(2):24–29, February 2006.
- [35] Leon Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286):199–208, March 2010.
- [36] Hiroya Sakurai. Multiple magnetic states and metal-insulator transition in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$ with double-chain structure. *Phys. Rev. B*, 78:094410, Sep 2008.
- [37] S.-J. Cho, M.-J. Uddin, and P. Alaboina. Review of nanotechnology for cathode materials in batteries. In *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, pages 83–129. Elsevier, 2017.
- [38] Jun yi Xiang, Xin Wang, Gui shang Pei, Qing yun Huang, and Xue wei Lü. Solid-state reaction of a CaO-v2o5 mixture: A fundamental study for the vanadium extraction process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28(9):1462–1468, September 2021.

- [39] Paramvir Kaur, Vikramjit Singh, and K. Singh. Optical and photoluminescence properties of Ca_2O_6 functionalized by sodium doping. *Materials Today Communications*, 27:102354, 2021.
- [40] R A Young, editor. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, London, England, January 1995.
- [41] Ma. Luisa Ramón García. *Introducción al Método de Rietveld*.
- [42] Juan Rodriguez-Carvajal. *AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM FullProf 2000*.
- [43] F. Alejandro Vargas F. *PROGRAMAS PARA EL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO DE RIEVELD*.
- [44] P.A Joy and S.K Date. Comparison of the zero-field-cooled magnetization behavior of some ferromagnetic and ferrimagnetic systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 218(2-3):229–237, August 2000.
- [45] P A Joy, P S Anil Kumar, and S K Date. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(48):11049–11054, December 1998.
- [46] E.B. Peixoto, M.H. Carvalho, C.T. Meneses, V.H.V. Sarmiento, A.A. Coelho, B. Zucolotto, and J.G.S. Duque. Analysis of zero field and field cooled magnetization curves of CoFe_2O_4 nanoparticles with a t -dependence on the saturation magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*, 721:525–530, October 2017.
- [47] P S Basak. Study on homogenization annealing of brass wire with electroplated zinc. *International Journal of Materials Sciences*, 15(2):17–23, December 2020.

- [48] Najmul Hassan, Junaid Riaz, Muhammad Tauseef Qureshi, Aamir Razaq, Muhammad Rahim, Arbab Muhammad Toufiq, and Abdul Shakoor. Vanadium oxide (V_2O_3) for energy storage applications through hydrothermal route. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29(18):16021–16026, September 2018.
- [49] Alejandra Guerrero, Gilberto Bolaños, Sonia Gaona Jurado, and Jesus Heiras. Efecto del contenido de oxígeno en el comportamiento magnetorresistivo de películas delgadas de Óxidos de vanadio. *Revista Colombiana de Física*, 04 2008.
- [50] L C Chapon, P Manuel, F Damay, P Toledano, V Hardy, and C Martin. Helical magnetic state in the distorted triangular lattice of α - $CaCr_2O_4$. 2010.
- [51] Rigaku. Products by technique difracción a baja temperatura. 2023.
- [52] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, second edition*. Springer, New York, NY, 2 edition, November 2008.
- [53] Joaquín Bermúdez-Polonio. *Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones*. 1981.

Anexos

0.1. Cálculos para la elaboración de la muestra

Como anexos se presenta los cálculos realizados para la elaboración de la muestra base y la dopada con cromo para el proceso que inicio su cocción en 600 °C.

$$CaCO_3 = 100,0869[g/mol] = \alpha$$

$$V_2O_5 = 181,8800[g/mol] = \beta$$

$$Cr_2O_3 = 151,9904[g/mol] = \gamma$$

$$CaV_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4 = 205,9586 + 2,1092x[g/mol]$$

Para 1.5 gramos del compuesto vamos a tener la siguiente relación donde determinamos el peso de cada precursor químico que debemos colocar.

$$Peso\ de\ CaCO_3 = \frac{\alpha * 1,5}{205,9586 + 2,1092x}$$

$$Peso\ de\ V_2O_5 = \left(\frac{\beta * 1,5}{205,9586 + 2,1092x} \right) (1 - x)$$

$$Peso\ de\ Cr_2O_3 = \left(\frac{\gamma * 1,5}{205,9586 + 2,1092x} \right) x$$

Donde x representa el porcentaje del compuesto dopado que vamos a ingresar en la muestra, el cual se encuentra entre 0% y 7%.

0.2. Difracción de rayo x

La difracción de rayos x es un proceso mediante el cual las ondas electromagnéticas son dispersadas al incidir en un material (generalmente con una estructura cristalina). El fenómeno

de la difracción de los rayos x puede ser explicado mediante la ley de Bragg como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (0.1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ el ángulo entre los rayos x incidentes y los planos de dispersión. La figura 0.1 ilustra la ley de Bragg, mientras que la figura 0.1 a) representa la interferencia constructiva y la figura 0.1 b) interferencia destructiva. Esta interferencia es función del ángulo de desviación 2θ .

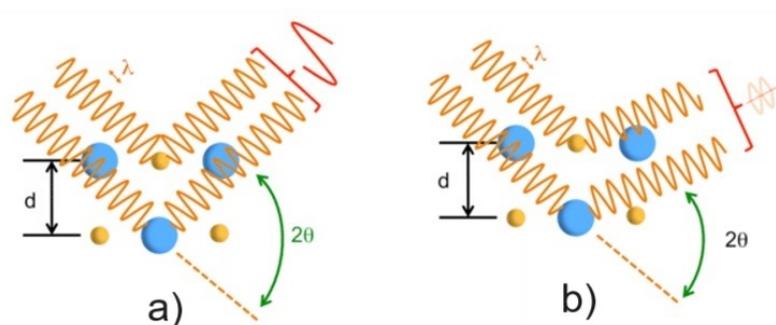


Figura 0.1: Difracción de rayos x. a) dispersión de los rayos x generando interferencia constructiva y b) dispersión de los rayos x generando interferencia destructiva.

Existen otras técnicas de difracción de rayos x que implican entornos no naturales, es decir en temperatura y presión que pueden variar. Estas técnicas son usadas para el estudio de diversas aplicaciones, como el análisis de procesos dinámicos que deben investigarse en el lugar. Ejemplos de estos procesos en el estado sólido son los cambios de fase, el crecimiento de los cristales, la dilatación térmica, etc. La difracción de rayos x complementa otras técnicas de análisis térmico como la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido. Esto permite la identificación de fase, el análisis de textura y la medición del tamaño de los cristales. Muchos equipos para la etapa de enfriamiento y calentamiento de muestras la realizan utilizando

nitrógeno líquido [51].

0.3. Refinamiento Rietveld

Para determinar los distintos parámetros, el refinamiento hace uso método de los mínimos cuadrados, que consiste en minimizar el residuo entre los valores teóricos con los valores experimentales como se muestra en la ecuación 0.2[40, 41].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (0.2)$$

S_y se define como la función residuo, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ corresponde al i-ésimo término del patrón de difracción de la intensidad observada y calculada respectivamente. El término w_i corresponde al i-ésimo peso estadístico que se asigna para las diferentes intensidades. La suma considera todos los términos del patrón de difracción.

La intensidad del pico de difracción de rayos x calculada $y_{i(cal)}$ debido a una fase j se halla según la ecuación 0.3

$$y_{i(cal)} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} |F_{k,j}|^2 \theta_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,j} \quad (0.3)$$

Donde:

- $y_{i(cal)}$ corresponde a la intensidad calculada en el punto i-esimo del patrón de difracción.
- el término $y_{i,j}$ corresponde a la intensidad calculada en el punto i-esimo del patrón de difracción debido a una fase j.
- $S_{i,j}$ hace referencia al factor de escala, por lo tanto, el factor de escala es una constante

para una fase dada (j) y está determinado por el número, la distribución espacial y el estado de los centros de dispersión (átomos) en la celda unitaria.

- k_j hace referencia a los índices de Miller que produce la difracción de la reflexión de Bragg en fase j .
- $L_{k,j}$ Contiene el factor de corrección de Lorentz y el factor de corrección de polarización y factor de multiplicidad que están definidos por la geometría de la difracción.
- $F_{k,j}$ corresponde al factor de estructura (o ancho de estructura) de la reflexión k -ésima de la fase j , definido por los detalles de la estructura cristalina del material como las coordenadas y tipo de átomos, distribución entre diferentes sitios de red y movimiento térmico [52].
- $\theta_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ corresponde a la función que describe el perfil del pico de difracción alrededor de la posición de Bragg $2\theta_K$ para la fase j . Dentro de las opciones en las funciones de perfil encontramos la Gaussiana, Lorentziana, Pseudo Voigth, Pearson ,etc. La figura 0.2 muestra las funciones de perfil que más se utilizan al momento del refinamiento.
- $P_{k,j}$ corresponde a la función que caracteriza la orientación preferencial, esto cuando el cristal es anisótropo.
- A corresponde al factor de absorción el mismo que depende de las propiedades y la geometría de la muestra.
- $y_{b,j}$ corresponde a la intensidad de fondo del difractograma en el punto $2\theta_i$.

Para el análisis es necesario dos tipos de datos, los parámetros estructurales y los parámetros globales. Los parámetros estructurales están relacionados al material y corresponden a los

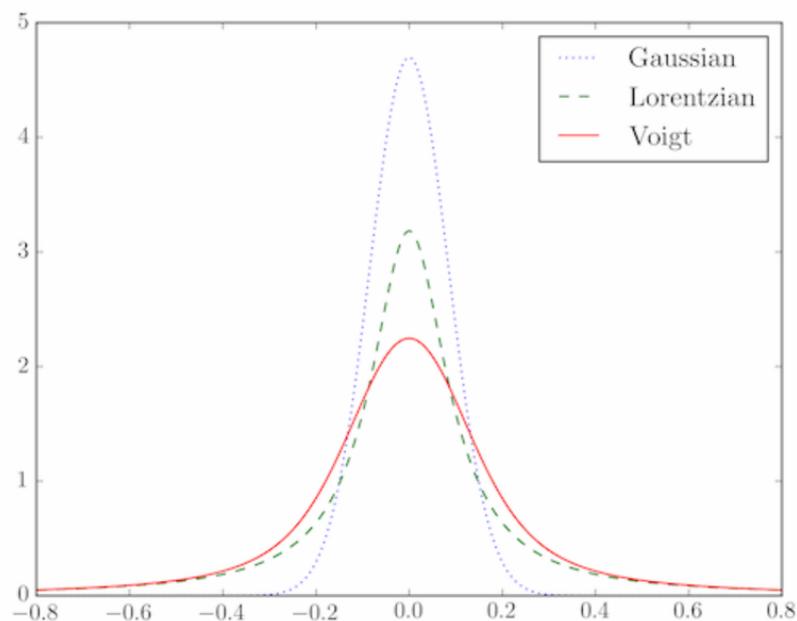


Figura 0.2: Comparación entre las funciones de perfil mas utilizadas el momento del refinamiento

parámetros de red, las posiciones atómicas, los factores de agitación térmica, grupo espacial, entre otros. Por otro lado, los parámetros globales corresponden al factor de escala del difractograma, parámetros de fondo, desplazamiento del cero, entre otros. Estos últimos afectan el patrón de difracción y permiten distribuir la intensidad de la reflexión en cada punto al que afectan. Al optimizar los parámetros del modelo, se logra el mejor ajuste entre los patrones de difracción teóricos y experimentales[40, 53]. Por lo tanto, la información experimental (parámetros globales) es proporcionada por la difracción de rayos x, mientras que la información teórica (parámetros estructurales) es obtenida mediante los archivos CIF. Los archivos CIF usados corresponden a datos teóricos o experimentales que son recopilados en una base de datos, y se encuentran disponibles en Crystallography Open Database¹. Para esta investigación se ha

¹<http://www.crystallography.net/cod/>

utilizado el paquete computacional Fullprof suite, que consta de un conjunto de programas cristalográficos que permiten realizar análisis Rietveld mediante difracción de rayos x.

Para el ajuste del modelo teórico se sugiere seguir los siguientes pasos:

- Ajustar el factor de escala s .
- Manteniendo el factor de escala, ajustar el punto cero del detector, esto permite corregir los posibles problemas de alineación entre el detector y la muestra.
- Ajustar los parámetros de fondo (background). Estos pueden presentarse por diferentes orígenes como la presencia de una fase amorfa, o también por la fluorescencia de la muestra. Es debido a esto que se sugiere una modelización de la intensidad de fondo [41].
- Ajustar los diferentes parámetros de red.
- Ajustar la función de perfil adecuada que describa las formas de los picos correspondientes a los datos de difracción. La opción más común en la mayoría de estudios es la función pseudo-Voigt. Esto implica que se ajuste los parámetros del perfil, incluidos el ancho del pico, la forma y la asimetría. Estudios anteriores sobre el compuesto CaV_2O_4 han utilizado la función Pseudo Voigt[15].
- Ajustar los parámetros atómicos, esto implica refinar los parámetros atómicos, como posiciones atómicas, parámetros térmicos (factores B) y factores de ocupación. Es posible que deba especificar restricciones en algunos parámetros, según su material y la información disponible.
- En cada paso FullProf realizará una serie de iteraciones para refinar los datos hasta lograr la convergencia con el modelo. Al finalizar se deben analizar los resultados del refina-

miento, incluidos los factores de Rietveld (indicadores de bondad de ajuste), los factores de perfil R y los parámetros refinados. Además, la comparación gráfica permite comprobar la concordancia entre los patrones de difracción observados y calculados.

Estos pasos son generales, y el proceso real puede variar según la complejidad del material si no se ingresan todos los parámetros teóricos conocidos. Se puede complementar con documentación de FullProf y la literatura[42].

El progreso de refinamiento debe ser comprobado mediante los criterios de ajuste, que ayudan a determinar si el difractograma se ajusta con el modelo, o se llega a un falso mínimo. Para esto se presentan los principales estimadores de ajuste [41].

Residuo de patrón pesado (R_{wp}): este criterio indica el avance del refinamiento, ya que el numerador incluye la función residuo que se minimiza durante el refinamiento Rietveld. El cálculo del residuo del patrón pesado se realiza de la siguiente forma:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (0.4)$$

Valor esperado (R_{exp}): este criterio expresa la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos), este valor se calcula como:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (0.5)$$

donde N es el número de datos observados, y P el número de parámetros a refinar.

Ajuste de bondad (χ^2): este parámetro indica la relación entre el residuo de patrón pesado y el valor esperado.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (0.6)$$

Residuo del factor de Bragg (R_B): este factor presenta la precisión del modelo en cuanto a la información cristalográfica de la celda unitaria, precisión del grupo espacial (que describe la disposición de los átomos en la celda unitaria), posiciones atómicas en la base asimétrica, ubicación de los átomos en la estructura y cuántos átomos están ubicados en los lugares correctos. El factor de Bragg se halla como:

$$R_B = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(cal)}|}{\sum y_{i(obs)}} \quad (0.7)$$

Los parámetros obtenidos, como R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B , son útiles para evaluar un refinamiento, pero deben interpretarse cuidadosamente. Debido a esto la bibliografía sugiere que se considere lo siguiente[41].

1. La gráfica con las intensidades calculadas, las intensidades observadas y la curva deben incluirse en un refinamiento Rietveld.
2. No olvidar el significado físico de la información obtenida en el proceso de refinamiento.