

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Posgrados

**Propiedades Eléctricas y Magnéticas
del Sistema de Baja Dimensionalidad CaV_2O_4
Dopado con Itrio**

Silvana Raquel Guitarra Bastidas

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención
del título de Magíster en Física

Quito, Diciembre 2011

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Posgrados

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Sistema de
Baja Dimensionalidad CaV_2O_4 Dopado con Itrio

Silvana Raquel Guitarra Bastidas

Dario Niebieskikwiat, Ph.D.
Director de la Maestría en Física y
Director de Tesis

César Zambrano, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Fernando Javier Torres, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Eduardo Ludeña, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Leonardo Basile, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Fernando Romo, Ph.D.
Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería

Victor Viteri, Ph.D.
Decano del Colegio de Posgrados

Quito, Diciembre de 2011

© **Derechos de autor**
Silvana Raquel Guitarra Bastidas
2011

A mis padres, a mi esposo y a mis hijos.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades magnéticas y la resistividad eléctrica del sistema cuasi-unidimensional CaV_2O_4 y el compuesto dopado con Itrio $\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_4$.

El análisis de difracción de rayos X demuestra la segregación de una impureza de YVO_3 en la muestra dopada, y con esto la formación de un 0.9% de vacancias de V dentro de la estructura. La influencia de estas vacancias es importante para entender el comportamiento magnético y eléctrico de este sistema.

Las medidas de resistividad muestran un mecanismo de transporte por Variable Range Hopping en las dos muestras. En particular, la CYVO sigue la ley de Efros-Shklovskii para sistemas 1D con una gran concentración de defectos (en este caso las vacancias). Este régimen está caracterizado por la formación de un gap de Coulomb en el nivel de Fermi, relacionado con la energía de carga generada al mover electrones entre segmentos 1D delimitados por las vacancias que se han formado.

La susceptibilidad magnética muestra que las vacancias de V no afectan el magnetismo en el CYVO sobre los 220K, lo cual se debe a las correlaciones de corto alcance presentes en el estado de Haldane a alta temperatura. Por otro lado, a bajas temperaturas, las vacancias destruyen el orden AFM de largo alcance de la cadena de espín observado en la muestra pura. Las vacancias afectan las interacciones de intercambio en su vecindad y crean momentos magnéticos espontáneos cuya presencia se hace evidente con la aparición del efecto de Exchange Bias.

Abstract

The magnetic properties and electrical resistivity of the quasi-one dimensional system CaV_2O_4 (CVO) and the Y-doped related compound $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO) are studied. X-ray diffraction demonstrates the segregation of a small amount of YVO_3 impurities in the doped sample, which in turn creates a concentration of 0.9% of V vacancies within the main CVO-type structure. The influence of these vacancies is important to understand the magnetic and electrical behavior in CYVO.

Resistivity measurements show a variable range hopping transport mechanism in both samples. In particular, CYVO obeys the Efros-Shklovskii law for 1D systems with a large concentration of defects (in this case the vacancies). This regime is characterized by the formation of a Coulomb gap at the Fermi level, resulting from the charging energy when electrons are added or removed from segments of 1D chains delimited by V vacancies.

Magnetic susceptibility measurements show that V vacancies do not affect the magnetism of CYVO above 220K, which is consistent with the short-range correlated Haldane state at high temperatures. On the other hand, at low temperatures the vacancies break the long range order of the AFM spin ladder phase observed in the pure sample. The vacancies affect the exchange interactions in their vicinity and create a spontaneous magnetic moment whose presence becomes evident with the appearance of the Exchange Bias effect.

Índice general

Dedicatoria	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Índice general	vii
1. Introducción	1
1.1. Motivación del trabajo	1
1.2. Estructura electrónica del Vanadio	7
1.3. Campo Cristalino	11
1.4. Efecto Jahn Teller	15
1.5. Interacciones Magnéticas	18
1.5.1. Tipos de Intercambio	21

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	viii
2. Detalles Experimentales	25
2.1. Preparación y caracterización de la muestra	25
2.2. Instrumentación	30
2.2.1. Difracción de Rayos X	30
2.2.2. Mediciones Magnéticas	38
2.2.3. Mediciones Eléctricas	39
3. Resultados	41
3.1. Difracción de Rayos X (XRD)	42
3.2. Resistividad eléctrica	54
3.2.1. Desorden: vacancias de V en $\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_4$	66
3.3. Comportamiento magnético	74
3.3.1. Alta Temperatura: Cadenas de Haldane	76
3.3.2. Baja Temperatura: Escaleras de Espín	79
3.3.3. Exchange Bias	82
4. Conclusiones	92
Anexo	95
A. Cálculo de la concentración de vacancias	96

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	ix
Bibliografía	100
Índice de tablas	107
Índice de figuras	109

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación del trabajo

La vanadita de calcio, CaV_2O_4 , pertenece al grupo de los óxidos de metales de transición, los cuales presentan comportamientos físicos interesantes, tales como la superconductividad de alta temperatura crítica [1], o la magnetorresistencia colosal [2]. Sin embargo, más atractivas son las transiciones metal-aislante que son posibles gracias a la valencia mixta de estos metales. Como ejemplo se puede mencionar a la magnetita, Fe_3O_4 , la cual presenta transición metal-aislante alrededor de los 120K[3]. Sobre esta temperatura el sistema es conductor y presenta una estructura tipo espinela, donde el hierro puede actuar con dos valencias Fe^{2+} y Fe^{3+} (valencia mixta). En este régimen el electrón extra del Fe^{2+} está deslocalizado espacialmente en la red cristalina por lo que se mueve entre los diferentes átomos y permite la conducción eléctrica. Bajo los

120K, el sistema tiene una distorsión estructural y los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} se ordenan en la red. La localización impide el movimiento de cargas y convierte al material en aislante[4]. Otros ejemplos de sistemas con transición metal aislante son óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de manganeso, cuyas características pueden encontrarse en la literatura[4].

Tal como en el ejemplo presentado, el estudio de la estructura electrónica y del comportamiento eléctrico y magnético de los óxidos de metales de transición ha motivado un gran número de investigaciones. Lo que se busca es comprender su comportamiento desde el punto de vista de la física fundamental para poder generar y eventualmente controlar posibles aplicaciones tecnológicas [5].

Los compuestos a estudiarse en este trabajo pertenecen al grupo de los óxidos de vanadio. Estos pueden presentar características electroquímicas, catalíticas, eléctricas y magnéticas. Se menciona por ejemplo a los óxidos de vanadio con Indio y Bismuto, InVO_4 y BiVO_4 , que se han propuesto como fotocatalizadores para descomponer agua en H_2 y O_2 usando únicamente energía solar, es decir, en la región de longitud de onda visible [6]. Otro ejemplo son las vanaditas de Litio laminados que se usan como electrodos en las baterías de Litio [7, 8]. Respecto al comportamiento magnético, se han estudiado compuestos donde los variados estados de oxidación permiten realizar arreglos de espín interesantes tal como escaleras de espín, cadenas de espín, dímeros de espín o sistemas de espín–Peierls [9].

En este punto, nos hacemos la pregunta: ¿Por qué estudiar el CaV_2O_4 ?

Las respuestas son múltiples. Primero, porque es un sistema de espín de baja dimensionalidad [10, 11]. Un sistema de baja dimensión es aquel en el cual el arreglo de los átomos se da de tal forma que su estructura está principalmente ordenada en planos (sistemas 2D) o en forma de cadenas o escaleras (sistemas 1D), tal como es el caso del CaV_2O_4 . Desde el punto de vista teórico, en algunos casos, el estudio de sistemas de baja dimensión permite entender de mejor manera el comportamiento de sistemas de mayor dimensión, es por esto que al analizar modelos teóricos usualmente se resuelven primero los problemas en una dimensión. Sin embargo, en estructuras magnéticas de baja dimensión la interacción entre electrones y con otros factores, como las vibraciones de la red, dan lugar a fenómenos muy diferentes a los que ocurren en tres dimensiones, debido principalmente a las fuertes fluctuaciones cuánticas[12].

El estudio del comportamiento y las propiedades de este tipo de sistemas podrían permitir el desarrollo de interesantes aplicaciones tecnológicas, tal como lo que ocurre con los nanomateriales. Actualmente, se están desarrollando dispositivos basados en cables cuánticos (“quantum wires”) y puntos cuánticos (“quantum dots”) con posibles aplicaciones en láseres[13], amplificadores, sensores, celdas solares, aplicaciones médicas[14], entre otros.

La segunda razón para estudiar este material es la estructura en la que cristaliza, ya que muy pocos compuestos con este ordenamiento han sido estudiados. El CaV_2O_4 presenta estructura tipo ferrita de calcio (CaFe_2O_4) con grupo espacial Pnam[15, 16]. La

coordinación de los átomos de oxígeno alrededor del ión metálico, en este caso vanadio, es octaédrica. Los átomos de vanadio, están distribuidos en cadenas y las cadenas se comunican entre sí por enlaces de V-O-V[17]. Un esquema de este arreglo en el CaV_2O_4 se presenta en la figura 1.1.

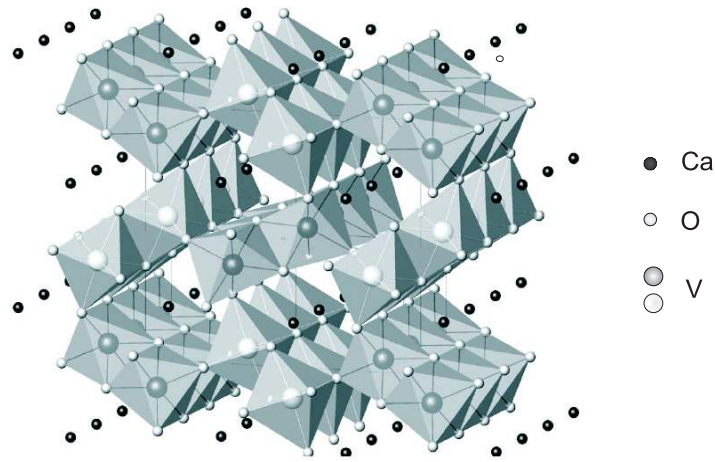


Figura 1.1: Estructura del CaV_2O_4 vista a lo largo del eje c donde se aprecian los vanadios en medio de los octaedros de VO_6 ligeramente distorsionados que se unen compartiendo filos y esquinas para formar cadenas en zigzag [10]

Es importante considerar que los arreglos de los átomos en cadenas o escaleras pueden generar frustración geométrica[11]. La frustración geométrica es un fenómeno que ocurre debido a que la estructura de la red no permite la minimización simultánea de todas las interacciones locales. El mejor ejemplo es lo que ocurre en una red bidimensional triangular que tiene arreglo antiferromagnético (AFM) tal como el que se presenta en la figura 1.2. Cuando dos espines están antiparalelos debido a su interacción AFM, el tercer espín no puede simultáneamente ordenarse antiparalelamente a los dos

primeros.

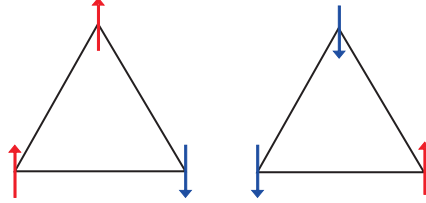


Figura 1.2: *Frustración geométrica en un arreglo antiferromagnético de espines en una estructura triangular*

La tercera y más interesante razón para estudiar el CaV_2O_4 es que aún no existen resultados concluyentes sobre la naturaleza magnética de su estado base ni sobre sus propiedades eléctricas. Kikuchi *et al*[18] utilizando medidas de susceptibilidad magnética y NMR con ^{51}V , no encontraron indicios de la presencia de “gap” de espín en el estado base, sin embargo una anomalía encontrada a 20K fue atribuída a la frustración de espines en el sistema. En la interpretación de resultados se consideraron interacciones entre primeros y segundos vecinos. Resultados similares fueron encontrados por Fukushima *et al*[19]. La existencia de un gap significa que se requiere una cantidad finita de energía para quitar al sistema del estado base, es decir, el primer estado excitado está separado del estado base por la energía del “gap” de espín.

Contrariamente, Zong *et al*[20] utilizando NMR con ^{17}O y ^{51}V confirmaron la presencia de una transición de fase antiferromagnética en 78K. A baja temperatura sugieren la presencia de anisotropía magnética y la presencia de un gap de energía que podría estar entre 64 y 98K (Esta energía se da en unidades de temperatura, es

decir se considera $k_B=1$). Niazi *et al*[10] también encontraron un gap de energía para las excitaciones de ondas de espín antiferromagnéticas que posee un valor de 80(20)K. Ellos proponen que este gap proviene de la anisotropía del ión V^{3+} con $S=1$, donde S es el espín.

La razón de la contradicción entre los resultados obtenidos para el estado base, es decir la presencia o no de gap, aún no es clara, y por este motivo en este trabajo primero se analizan las características del CaV_2O_4 puro. Respecto a las propiedades eléctricas del material existen muy pocos estudios[10, 11, 21].

Ahora, ¿por qué dopar el CaV_2O_4 con Itrio?

El CaV_2O_4 es un compuesto antiferromagnético y aislante[10]. Sin embargo, podrían cambiarse estas características si se logra que el vanadio cambie su valencia a través del dopaje. Este procedimiento se siguió con la solución sólida $Ca_{1-x}Na_xV_2O_4$ con x entre 0 y 1 bajo diferentes condiciones de temperatura (T) y campo magnético (H) [11, 22]. Al preparar este compuesto los autores buscaron reemplazar el calcio por sodio para quitar electrones al vanadio, o lo que es equivalente, dopar con huecos las bandas de V debido a que al reemplazar $Ca(2+)$ por $Na(1+)$ el vanadio cambia su valencia de $3+$ a $4+$. Los autores encontraron que para $x \geq 0.83$, existe conductividad metálica, sin embargo, bajo los 400K para $x \leq 0.5$ no se detecta comportamiento metálico. Respecto a las propiedades magnéticas, sobre $x \sim 0.78$, se da un estado antiferromagnético de los electrones itinerantes[11]. Estos son algunos de los resultados que evidencian los cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas de un material por influencia del

dopaje.

En este trabajo, la propuesta principal es agregar electrones al Vanadio a través de su cambio de valencia de 3+ a 2+. Esto en teoría es posible si el agente dopante tiene características similares al calcio, pero con valencia superior. Para esto se escogió al Itrio que posee valencia 3+. Se introdujo un 10% de Itrio en la estructura del CaV_2O_4 con el fin de hacer que un 5% de Vanadios cambien su valencia a 3+. El compuesto nominalmente formado es el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$, que hasta el momento no había sido estudiado.

Al agregar electrones se busca, primero, cambiar el momento magnético nulo y lograr un ordenamiento ferromagnético al menos en ciertas regiones del material. Con esto los electrones podrían moverse con mayor libertad entre los átomos de vanadio y mejorar las propiedades de conducción eléctrica.

Aunque el ión escogido para el dopaje cumple con las propiedades deseadas, es decir tamaño similar al calcio y valencia mayor, el resultado obtenido en este trabajo fue diferente al esperado. Como se analiza en el capítulo de resultados, la presencia de itrio genera vacancias en el material base en lugar de agregar electrones.

1.2. Estructura electrónica del Vanadio

Las propiedades físicas de la vanadita de calcio, CaV_2O_4 , y del sistema dopado, $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$, provienen de los electrones del vanadio. Por esto es importante revisar

su estructura electrónica.

El vanadio es un elemento de transición del grupo 5 de la tabla periódica. Su descubrimiento se atribuye al químico sueco Nils Gabriel Sefstrom (1787 - 1845) quién en 1830 le dio su nombre. No se encuentra en estado natural pero está presente en 65 diferentes minerales, algunos de los cuales son la patronita VS_4 y la vanadinita $Pb_5(VO_4)3Cl$ [23].

La configuración electrónica del vanadio es $[Ar]3d^34s^2$ y presenta varios estados de oxidación: 5+, 4+, 3+, 2+, lo que le permite formar compuestos con diferentes estructuras. En el sistema CaV_2O_4 el vanadio actúa con valencia 3+ mientras que en el sistema $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$, al reemplazar un 10% de calcio por itrios, se espera que un 5% de vanadios cambie a valencia 2+.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales se originan en la estructura electrónica del átomo. En los materiales estudiados las propiedades dependen de los electrones no apareados presentes en la capa $3d^2$ para el vanadio 3+ y en la capa $3d^3$ para el vanadio 2+. Estos poseen momento angular de espín y momento angular orbital, que dan lugar a un momento magnético. Para determinar correctamente los valores del momento angular orbital total \mathbf{L} , del momento angular de espín total \mathbf{S} y del momento angular total \mathbf{J} de un átomo libre en su estado base, es necesario mencionar brevemente las reglas de Hund[24]:

1. El valor de \mathbf{S} se maximiza tanto como lo permita el principio de exclusión de

Pauli.

2. El valor de \mathbf{L} también toma su valor máximo tanto como lo permita la regla 1.
3. Si la capa está llena menos que la mitad, el estado base tiene $\mathbf{J} = |\mathbf{L}-\mathbf{S}|$, pero si la capa esta llena más de la mitad el estado base tiene $\mathbf{J} = \mathbf{L}+\mathbf{S}$.

En la figura 1.3 se presenta un esquema donde se ha determinado los valores de \mathbf{L} , \mathbf{S} y \mathbf{J} siguiendo las reglas de Hund para el vanadio V^{3+} .

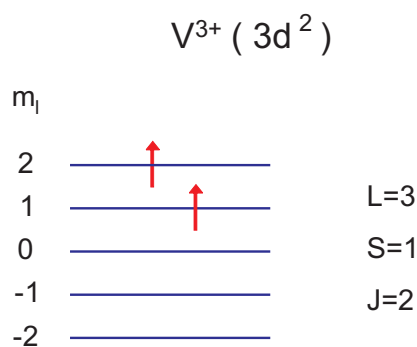


Figura 1.3: Aplicación de las reglas de Hund para encontrar el estado base del Vanadio $3+$ en estado libre, sin interacciones externas.

Una vez mencionadas las características del vanadio cuando está libre se debe analizar cómo se comporta al formar enlaces. Específicamente al formar el enlace vanadio-oxígeno, V-O. El vanadio al combinarse se acomoda con diferentes geometrías debido a los diferentes estados de oxidación que posee. Estas reciben el nombre de poliedros de coordinación y son arreglos geométricos entre los aniones y cationes de un material que dependen de la estructura electrónica de los átomos[25]. En las figuras 1.4

y 1.5 se presentan los poliedros de coordinación del Vanadio de acuerdo a sus estados de oxidación más comunes 2+, 3+ y 4+. Para mayor detalle se puede consultar los artículos de Zavalij[26], Boudin *et al*[27] y Schindler *et al*[28].

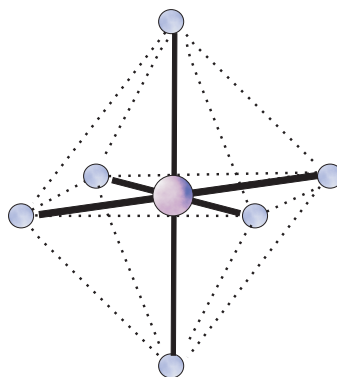


Figura 1.4: *Octaedro regular: poliedro de coordinación para el V^{2+} , V^{3+} y V^{4+}*

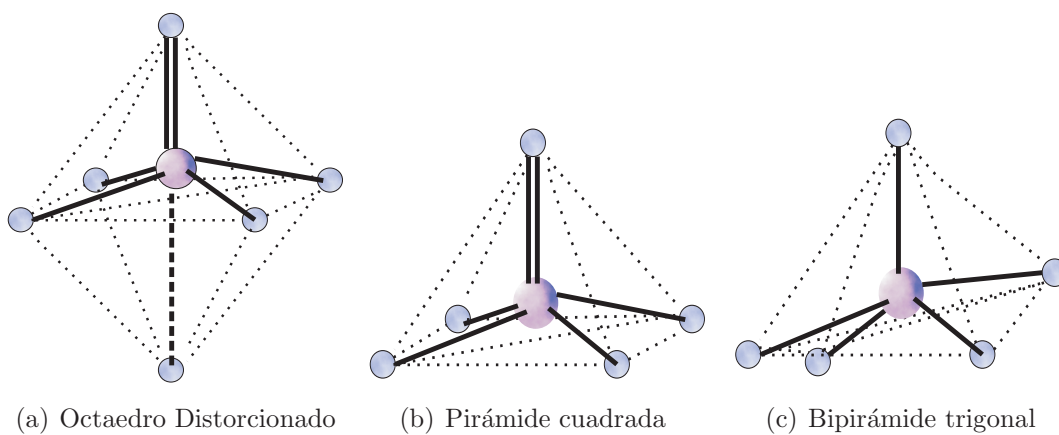


Figura 1.5: *Poliedro de coordinación para el V^{4+}*

En los sistemas a estudiarse, el CaV_2O_4 y el $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$, el poliedro de coordinación es un octaedro, tal como el presentado en la figura 1.4. Al unirse varios poliedros, los cationes de Calcio o Itrio se ubican en los espacios entre ellos [10] (Ver figura 1.1).

1.3. Campo Cristalino

Un catión, en este caso el vanadio, ubicado dentro de un octaedro de oxígenos experimenta un intenso campo eléctrico, denominado Campo Cristalino que es producido por la fuerte repulsión Coulombiana ejercida por los iones de O^{2-} sobre los electrones ubicados en los orbitales d [29]. El campo cristalino genera principalmente dos efectos: el desdoblamiento de los orbitales d que se encuentran degenerados en el ión libre y la ruptura del acoplamiento de los vectores \mathbf{L} y \mathbf{S} .

En primer lugar, se estudian las características de los orbitales d . Considerando un eje de coordenadas que apunta en la dirección de los oxígenos que conforman el octaedro, los orbitales d tienen una dependencia con las coordenadas cartesianas de la siguiente forma[30]: $d_{xz} \propto xz$, $d_{yz} \propto yz$, $d_{xy} \propto xy$, $d_{x^2-y^2} \propto (x^2 - y^2)$, y $d_{z^2} \propto (3z^2 - r^2)$. De acuerdo a estas relaciones, se puede dividir a los orbitales d en dos grupos. El primero se denomina e_g y comprende los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} que tienen sus densidades de carga electrónica situadas a lo largo de los ejes coordenados x , y , z . El segundo grupo se denomina t_{2g} y comprende los tres orbitales, d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} , que tienen su mayor densidad en las direcciones comprendidas entre los ejes coordenados. En las figuras 1.6 y 1.7 se presenta una representación de la orientación espacial de estos orbitales.

Al considerar al ión vanadio libre, sus orbitales $3d$ poseen iguales energías y por tanto los electrones pueden situarse en cualquiera de ellos. Sin embargo, cuando se

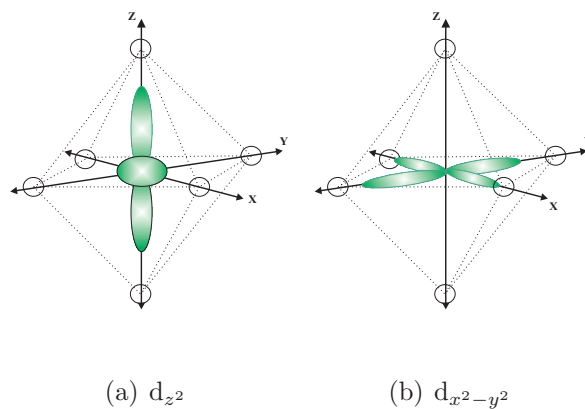


Figura 1.6: Orbitales $3d$ con simetría e_g

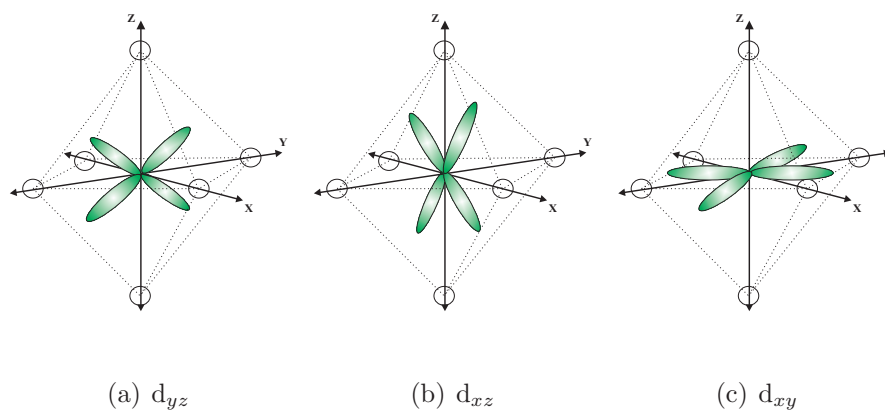


Figura 1.7: Orbitales $3d$ con simetría t_{2g}

lo ubica dentro del octaedro de oxígenos la repulsión electrostática entre los orbitales aniónicos del oxígeno y los orbitales catiónicos del vanadio centralmente localizados elevan la energía de los orbitales cuya distribución de carga coincide con los ejes, es decir los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2})[31]. Los orbitales t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} y d_{xy}), por otro lado, disminuyen su energía. Así los 5 orbitales d inicialmente degenerados, se desdoblan en dos niveles cuya diferencia de energía se denomina *gap* de campo cristalino (Δ_{CC}), tal como lo presenta la figura 1.8.

Los electrones de los vanadios V^{2+} y V^{3+} llenan los niveles de menor energía (orbitales t_{2g}). Sin embargo, cuando existen más electrones, el orden en el cual se llenan los orbitales depende de las energías de campo cristalino y de la energía de apareamiento, que corresponde a la energía requerida para poner dos electrones en el mismo orbital[32]. Supóngase el caso de 4 electrones, si la energía de apareamiento es mayor que la de campo cristalino se ubican tres electrones en los niveles t_{2g} y uno en los orbitales e_g . Si por el contrario, la energía de campo cristalino es mayor, los cuatro electrones se ubican en los niveles t_{2g} respetando las leyes de Hund.

Ahora se analiza el segundo efecto del campo cristalino: el debilitamiento del acoplamiento espín-órbita. Tal como se menciona en la sección 1.2, para el vanadio libre, siguiendo las leyes de Hund el momento angular orbital total es $L=2$ y el momento

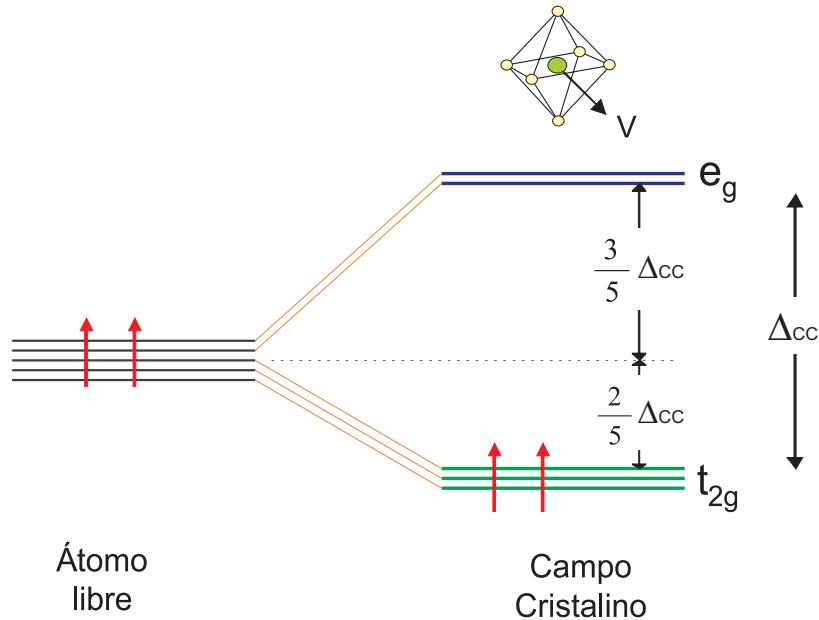


Figura 1.8: Campo Cristalino en un ambiente octaédrico [31]. Δ_{CC} representa el gap de campo cristalino

angular orbital de espín total es $\mathbf{S}=1$ para el V^{3+} y $\mathbf{S}=\frac{3}{2}$ para el V^{2+} . Con esto los valores de \mathbf{J} son 2 en el primer caso y $\frac{3}{2}$ en el segundo. Podemos calcular la magnitud del momento magnético con la expresión $m = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ [31] donde g es el factor giromagnético y μ_B es el magnetón de Bohr.

Sin embargo, experimentalmente, el momento magnético m de algunos materiales es muy cercano al calculado considerando solo la contribución del espín, de forma que el momento orbital angular parecería no contribuir. Esto ocurre con el vanadio tal como se presenta en la tabla 1.1[29, 31]:

Ión	Capa	$g\sqrt{J(J+1)}$	$g\sqrt{S(S+1)}$	Experimental m/μ_B
V^{+2}	3d ³	0.77	3.87	3.8
V^{+3}	3d ²	1.63	2.83	2.8

Tabla 1.1: *Momento magnético efectivo calculado y medido para los estados base de los iones V^{+2} y V^{+3} [29, 31]*

Es evidente que los valores calculados considerando solo la contribución de espín concuerdan con los valores experimentales. Este comportamiento se conoce como “quenching” orbital o congelamiento del momento angular orbital, y se genera por el campo cristalino creado por los oxígenos que rodean al vanadio[31]. De esta manera se considera que el momento magnético es generado solo por el espín total.

1.4. Efecto Jahn Teller

El efecto Jahn Teller ocurre cuando existen niveles de energía degenerados y el sistema distorsiona su estructura para remover dicha degeneración y disminuir su energía. Sin embargo, la distorsión de la red conlleva una energía elástica asociada, así que el efecto Jahn Teller solo es posible si la disminución de energía asociada al desdoblamiento de los niveles es mayor que el aumento provocado por la distorsión elástica.

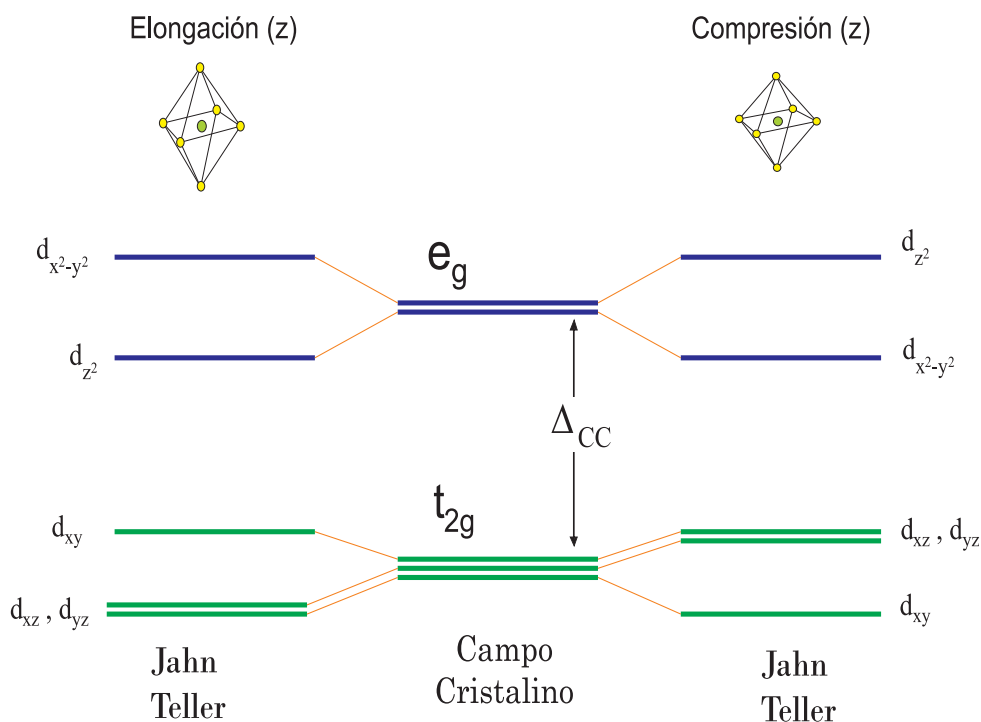


Figura 1.9: Efecto Jahn Teller y Campo Cristalino. Desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales 3d debido al campo cristalino y al efecto Jahn Teller

La distorsión se produce a lo largo de un eje particular (en este caso eje z) y puede ser de dos tipos, elongación o compresión. En el primer caso, los iones de oxígeno que

se encuentra unidos al ión central de vanadio en el eje z se alejan y los del plano xy se acercan para conservar el volumen. Como consecuencia hay menos interacción con los orbitales que se encuentran en la dirección z , es decir d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} , que se hacen más estables, mientras que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} suben en energía. En el otro caso, cuando se produce una compresión los orbitales en el eje z se acercan por lo que d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} aumentan en energía y los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} bajan su energía. Estos procesos se encuentran esquematizados en la figura 1.9.

Analicemos con mayor detalle lo que ocurre con la energía, tomando las ideas de Blundell[31]. Primero se define un término Q que cuantifica la deformación y que tiene una relación de la forma $Q = a - a_o$ donde a_o es el parámetro sin deformar. Q es positivo si ocurre un estiramiento y es negativo si se da una compresión. En función de este término se puede definir una *energía elástica* igual a $\frac{1}{2}M\omega^2Q^2$, donde M es la masa del oxígeno y ω es la frecuencia angular correspondiente a un modo normal particular. Como la distorsión también genera un aumento o disminución de la energía electrónica de ciertos orbitales se plantea un término de la forma AQ , donde A es una constante. Este término es positivo si la energía aumenta o negativo en el caso contrario. Entonces, la energía total $E(Q)$ es la suma de la energía electrónica y la energía elástica:

$$E(Q) = \pm AQ + \frac{1}{2}M\omega^2Q^2 \quad (1.1)$$

De esta ecuación se puede encontrar el punto de mínima energía utilizando la derivada, lo cual nos lleva a $Q_o = \pm \frac{A}{M\omega^2}$ y $E_{min} = -\frac{A^2}{2M\omega^2}$. Esto nos indica que solo si un nivel

está ocupado ocurre una distorsión en el sistema que baja la energía. En la figura 1.10 se muestra la forma de la ecuación 1.1 y sus puntos de mínima energía si ocurre compresión o estiramiento en un octaedro de oxígenos.

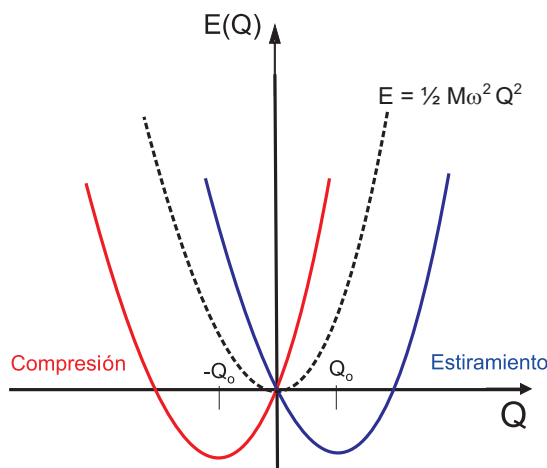


Figura 1.10: Energía en función de la distorsión Q para un octaedro de oxígenos[31].

En el caso de la vanadita de calcio, CaV_2O_4 , como ya se mencionó, el campo cristalino genera un desdoblamiento de los 5 niveles $3d$ en dos, uno conocido como e_g que incluye a $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , y el otro el t_{2g} que incluye a d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} . Ahora el efecto de Jahn Teller consiste en una compresión de orbitales a lo largo del eje z que genera un aumento de energía de los niveles d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} . Como el sistema tiene 2 electrones, uno se ubica en el nivel de menor energía d_{xy} y otro está parcialmente en los niveles d_{xz} y d_{yz} que continúan degenerados. En la figura 1.11 se muestra el efecto de campo cristalino y el efecto de Jahn Teller en el átomo de vanadio en el CaV_2O_4 , el cual es el responsable de las propiedades magnéticas de estos materiales.

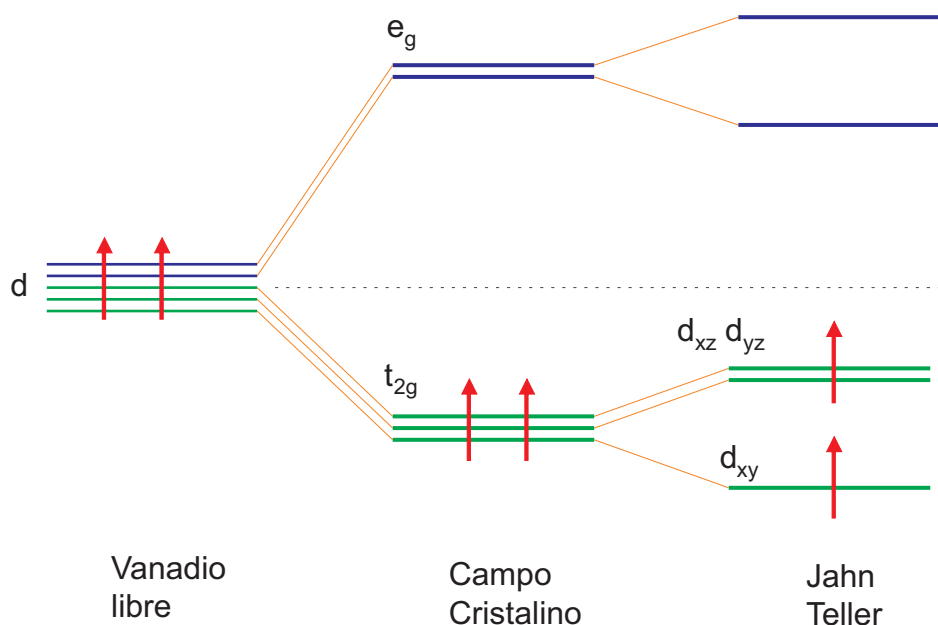


Figura 1.11: Efecto de Campo Cristalino y Efecto Jahn Teller en el átomo de vanadio V^{3+} en el CaV_2O_4 .

1.5. Interacciones Magnéticas

Es necesario revisar los conceptos relacionados con las interacciones magnéticas que generan las propiedades de un sólido. Las interacciones de intercambio se dan cuando dos iones, en este caso vanadio, se acercan entre sí y sus momentos magnéticos se acoplan y forman estados ordenados. Este acoplamiento es de naturaleza cuántica y se origina por la interacción electrostática combinada con el principio de exclusión de Pauli [33], el cual establece que dos electrones no pueden tener sus cuatro números cuánticos n , l , s y m iguales.

Para explicar el origen de las interacciones de intercambio, se analiza el escenario más básico formado de solo dos electrones. La función de onda total conjunta, Ψ ,

depende de las coordenadas espaciales y de espín de ambas partículas, y además de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli debe ser antisimétrica respecto al intercambio de los dos electrones. Considerando que los electrones no interactúan entre ellos a través de su espín y que no existe un campo magnético externo, puede escribirse la función de onda total como el producto de dos funciones, una dependiente de la parte espacial $\psi_{espacial}$ y una dependiente del espín $\chi_{espín}$.

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_{espacial}\chi_{espín} \quad (1.2)$$

La función de espín total del sistema depende de las funciones propias $\chi_{\frac{1}{2}}(1)$, $\chi_{-\frac{1}{2}}(1)$, $\chi_{\frac{1}{2}}(2)$ y $\chi_{-\frac{1}{2}}(2)$, donde el número entre paréntesis se refiere al electrón y el subíndice a su espín. El espín total \mathbf{S} puede tomar dos valores posibles $\mathbf{S} = 1$ y $\mathbf{S} = 0$, y sus proyecciones sobre el eje z son $-1, 0$ o 1 para el primer caso y 0 para el segundo. Estos estados se denominan triplete χ_T y singlete χ_S , respectivamente [34].

En función de las energías de los estados singlete (E_S) y triplete (E_T) es posible plantear un “Hamiltoniano Efectivo” [31] de la forma.

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.3)$$

donde el primer término es una constante, en este caso sea A , y el segundo depende

enteramente del espín. La ecuación 1.3 se puede entonces reescribir como:

$$\hat{H} = A + \hat{H}_{spin} \quad (1.4)$$

La parte de espín, \hat{H}_{spin} , dependen de la denominada integral de intercambio J a través de la siguiente expresión[31].

$$\hat{H}_{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.5)$$

donde J se define como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d^3r_1d^3r_2 \quad (1.6)$$

siendo $\psi_a(\vec{r}_1)$ y $\psi_b(\vec{r}_2)$ los estados del primer y segundo electrón respectivamente.

En la ecuación 1.5, cuando $J > 0$, se cumple que $E_S > E_T$. En este caso el estado triplete es el fundamental y los espines de ambos electrones son paralelos, lo que corresponde a ordenamiento ferromagnético. Si por el contrario $J < 0$, ocurre que $E_T > E_S$. El estado fundamental es singlete y los espines se acomodan antiparalelos. Esto se conoce como orden antiferromagnético [35].

Si los dos electrones se encuentran en el mismo átomo, la repulsión coulombiana se minimiza cuando la función de onda espacial es antisimétrica. En este caso, el estado triplete es el de menor energía, J es positiva y la interacción ferromagnética entre espines respeta la primera ley de Hund.

Si los electrones se encuentran en átomos vecinos, estos pueden formar enlaces para ahorrar energía cinética. Estos enlaces, denominados orbitales moleculares, pueden ser espacialmente simétricos (“bonding”) o antisimétricos (“antibonding”). El enlace antibonding es energéticamente más costoso, por lo cual se favorece el estado de espín singlete, que es antisimétrico y tiene un orbital molecular de enlace espacialmente simétrico (“bonding”). En este caso la constante de intercambio es negativa y se genera una interacción antiferromagnética [36]. La figura 1.12 esquematiza esta situación.

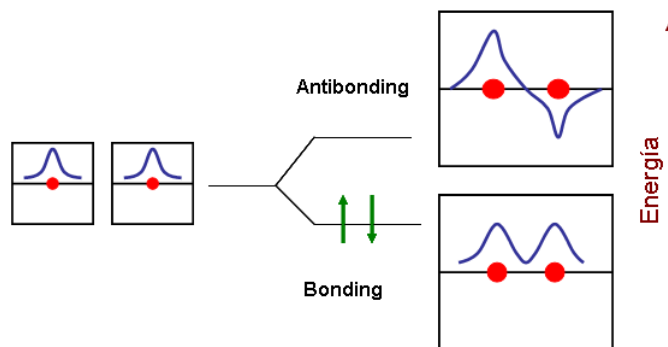


Figura 1.12: Orbitales moleculares con enlace “antibonding” de mayor energía y enlace “bonding” de menor energía y que genera interacción antiferromagnética

1.5.1. Tipos de Intercambio

Los tipos de intercambio que se generan entre dos átomos magnéticos pueden ser: intercambio directo, superintercambio, intercambio indirecto en metales y doble intercambio. Se revisan brevemente las características de las interacciones más relevantes para este trabajo.

Intercambio Directo

El Intercambio Directo ocurre por el solapamiento de las funciones de onda de los electrones en átomos magnéticos vecinos. Esto produce un fuerte acoplamiento que decrecerá rápidamente a medida que los iones se van separando. En general, este tipo de intercambio genera un ordenamiento ferromagnético. Sin embargo, cuando los electrones se encuentran demasiado cerca, el principio de exclusión de Pauli requiere que los electrones posean espín opuesto. Esto da lugar a un alineamiento antiparalelo y por tanto a un intercambio antiferromagnético.

Debido a que la interacción de intercambio directo depende enteramente del solapamiento de orbitales magnéticos, en los metales con capas $3d$ es fuerte debido a la forma de las nubes electrónicas que se generan[24]. En tierras raras, en cambio es un mecanismo secundario ya que los electrones $4f$ tienen una órbita muy cercana al núcleo. Este es el principal tipo de interacción que se encuentra en el CaV_2O_4 .

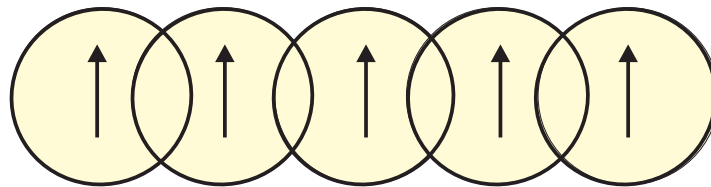


Figura 1.13: Representación esquemática de intercambio directo: los iones magnéticos interactúan por el solapamiento de las funciones de onda de los electrones en átomos vecinos.

Intercambio Indirecto

El intercambio indirecto ocurre por medio de intermediarios y es una interacción que puede actuar a gran distancia. Los intermediarios pueden ser átomos no magnéticos o electrones en el caso de los metales, donde existe poco o nada de solapamiento de las funciones de onda de los orbitales de los átomos magnéticos. El primer caso recibe el nombre de superintercambio.

El **superintercambio** ocurre entre iones magnéticos no vecinos a través de un ión no magnético que usualmente tiene una configuración orbital p y está en su estado base, el cual en general es el oxígeno.

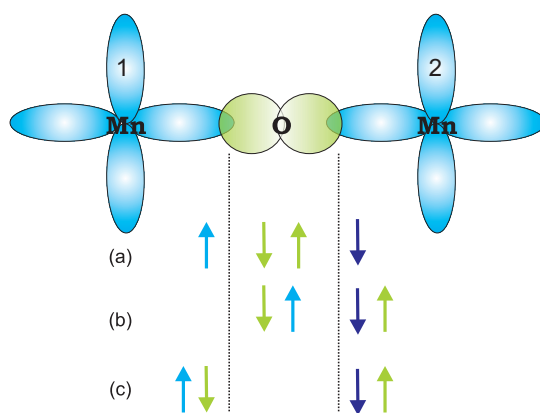


Figura 1.14: *Superintercambio en el MnO que genera un acoplamiento antiferromagnético. (a) Estado base del MnO. (b) y (c) Los momentos se acoplan a través de los espines del oxígeno y pueden generar estados excitados.*

Para esquematizar el proceso se presenta como ejemplo al MnO, donde entre dos manganesos, con un solo electrón no apareado, se encuentra presente un oxígeno (Ver fig. 1.14). En la parte (a) se presentan los espines de los átomos en sus estados base. En (b) el espín (en celeste) del Manganeso 1 se traslada al orbital del Oxígeno y el espín

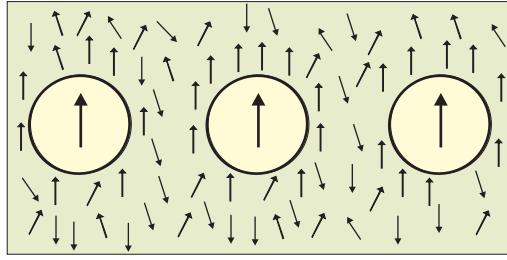


Figura 1.15: *Intercambio indirecto en metales, los momentos magnéticos se acoplan por medio de los electrones de conducción. Un momento magnético localizado polariza los electrones de conducción que a su vez interactúan con otros electrones y transmiten la información a distancia.*

(en verde) del Oxígeno se traslada al Manganeso 2. En (c) los espines del Oxígeno se han trasladado a los Manganesos generando una configuración antiferromagnética, que es deslocalizada y disminuye la energía del sistema [31]. La energía baja al ir y volver de (a) a (c) ya que deslocaliza los electrones.

El intercambio indirecto también puede ocurrir en metales y la interacción se da por medio de los electrones de conducción. Un momento magnético de espín localizado polariza los electrones de conducción que a su vez interactúan con otros espines localizados y generan la interacción a una distancia r [31] tal como se presenta en la figura 1.15.

Para el caso del CaV_2O_4 y del $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ la interacción dominante es principalmente por intercambio directo entre vanadios dentro de las cadenas que se aprecian en la figura 1.1. Entre vanadios de diferentes cadenas la interacción es de superintercambio pero es irrelevante para las propiedades físicas de los sistemas.

Capítulo 2

Detalles Experimentales

2.1. Preparación y caracterización de la muestra

Los compuestos que se estudian en este trabajo son la vanadita de calcio y la vanadita de calcio dopada con 10% de Y en el sitio del Ca, cuyas fórmulas químicas son CaV_2O_4 (CVO) y $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), respectivamente.

Las muestras fueron preparadas por el Dr. Alberto Caneiro en el Instituto Balseiro de Bariloche, Argentina, utilizando el método de descomposición de nitratos y citratos. Los materiales de origen fueron CO_3Ca , Y_2O_3 y V metálico. El proceso se dividió en tres etapas. En la primera, cantidades estequiométricas adecuadas de Y_2O_3 y CO_3Ca se colocaron en agua destilada y ácido nítrico. El V metálico se disolvió en otro recipiente utilizando las mismas sustancias. Cuando los materiales estuvieron com-

pletamente disueltos fueron mezclados y colocados al calor hasta obtener una solución acuosa, que corresponde a un líquido de iones de Calcio, Itrio y Vanadio.

Como segundo paso, ácido cítrico y etilenglicol fueron colocados sobre la solución previamente preparada. El primero en una cantidad de 5 ml por cada gramo de muestra y el segundo en 2 % en volumen. Esta mezcla se secó en una platina a una temperatura entre 150 y 180 °C evitando la combustión. Esto evapora los componentes líquidos y deja una distribución homogénea de cationes de Ca, Y y V. Se molió lo obtenido y se calcinó a 500°C en aire por 72 horas. Luego se realizó otro calcinado a 900°C por 12 horas en Ar-10 %H₂. Este tipo de atmósfera ayuda a extraer oxígeno de la muestra para transformar V⁵⁺ en V³⁺

En el tercer paso se forman y sinterizan las pastillas. El polvo resultante del paso anterior se prensa uniaxialmente en pastillas de aproximadamente 12.2mm de diámetro por 1mm de alto. Entonces se sinteriza las muestras en el horno con atmósfera de Ar-10 %H₂. Luego de alcanzar los 1200 °C en 9 horas, se mantiene esta temperatura por 24 horas y finalmente se baja a temperatura ambiente en otras 9 horas.

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis dispersivo en energía (EDS) utilizando el equipo Philips 515 equipado con un espectrómetro EDAX 9900 disponible en el Instituto Balseiro de Bariloche, Argentina.

Las imágenes de SEM indican una limitada sinterización en las muestras, tal como se evidencia en la figura 2.1 para el CaV₂O₄ y en la figura 2.2 para el Ca_{0.9}Y_{0.1}V₂O₄.

En el primer caso se aprecia la formación de una muestra porosa cuyos granos tienen tamaños entre 3 y 5 μm . En el segundo caso la porosidad es aún mayor y los granos tienen un tamaño aproximado de 1 μm .

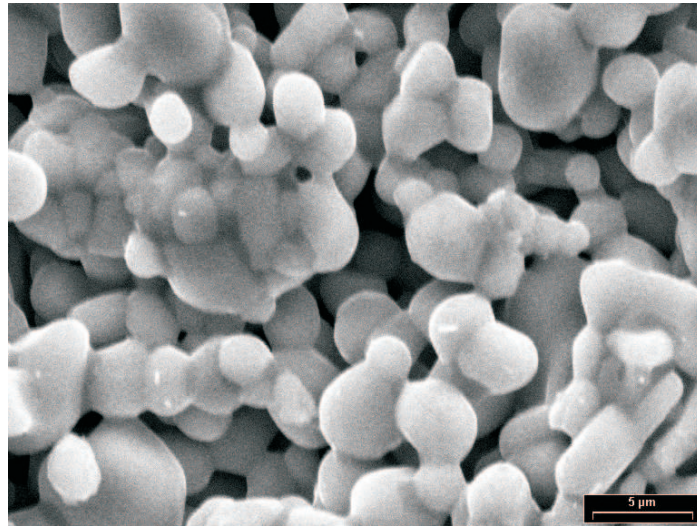


Figura 2.1: *Microscopía electrónica de barrido del compuesto CaV_2O_4 . Se observa una muestra porosa cuyos granos tienen tamaños entre 3 y 5 μm*

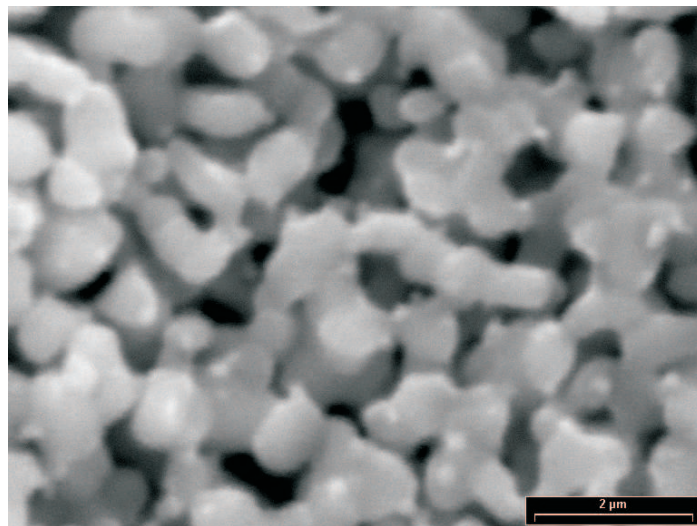


Figura 2.2: *Microscopía electrónica de barrido del compuesto $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$. La muestra tiene alta porosidad con granos de tamaño aproximado de 1 μm*

Utilizando Espectroscopía Dispersiva en Energía, EDS, se comprobó que las com-

posiciones químicas de las muestras no tienen desviaciones apreciables respecto a la composición estequiométrica nominal. Esta es una técnica semi-cuantitativa porque tiene una precisión dentro del 10 al 20 %, pero se utiliza para comprobar la composición química del material. El resultado se obtiene a través de espectros de emisión de rayos X generados por la muestra al hacer incidir electrones sobre ella, tal como lo muestra la figura 2.3.

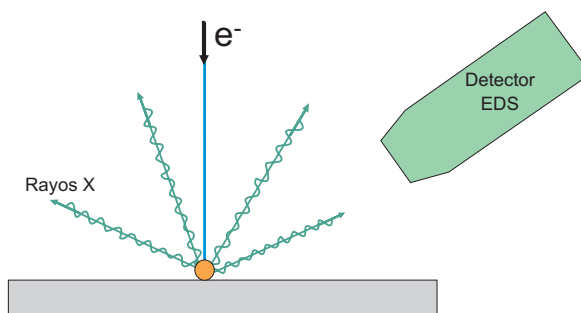


Figura 2.3: *Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)*

Los resultados se presentan en la figura 2.4 para el CaV_2O_4 , y en la figura 2.5 para el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$. Los picos evidencian a los elementos de forma individual. Así se confirma la presencia de Ca y V en la primera muestra, y de Ca, V e Y en la segunda. Es necesario aclarar que el oxígeno no se detecta por ser un elemento muy liviano.

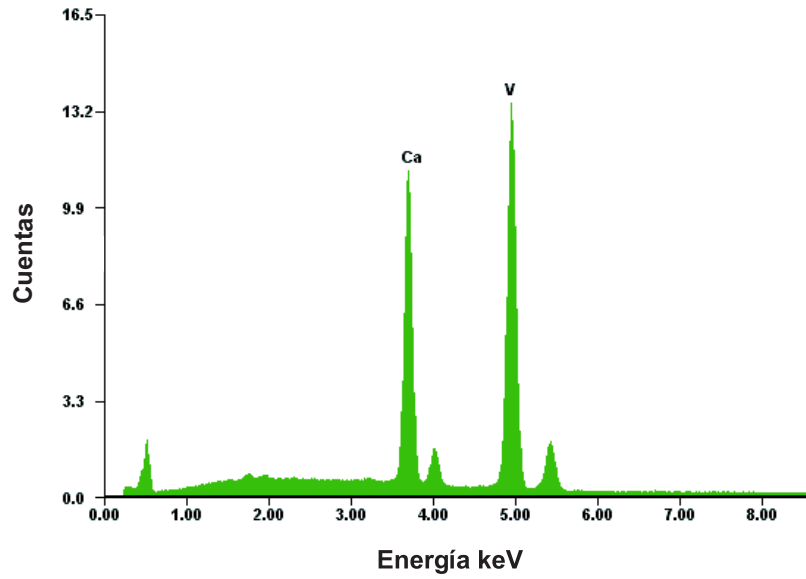


Figura 2.4: Resultado de Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDS) del compuesto CaV_2O_4

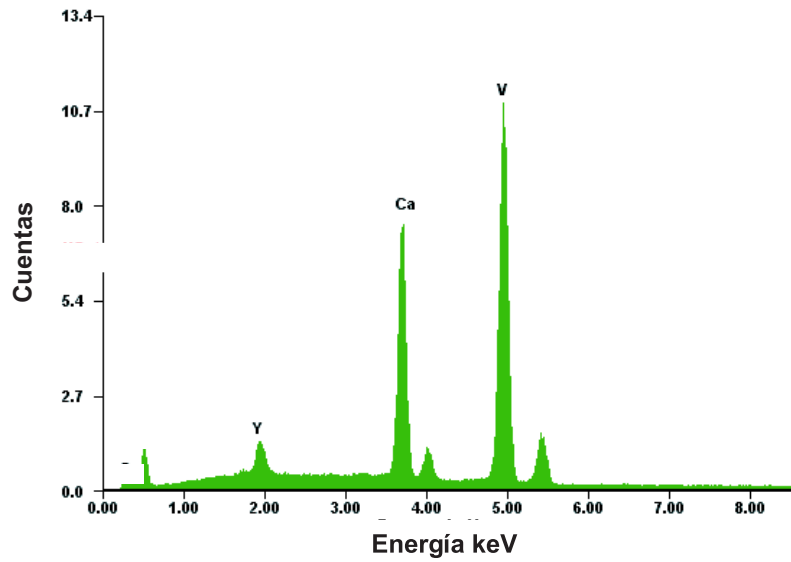


Figura 2.5: Resultado de Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDS) del compuesto $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$

Los valores obtenidos de fracción de peso (*Wt*%) y en fracción atómica (*At*%) se presentan en la tabla 2.1 para el CaV_2O_4 , y en la tabla 2.2 para el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$.

Elemento	Wt %	At %	Valores esperados At %
Ca	29.52	34.74	33.3
V	70.48	65.26	66.7

Tabla 2.1: *Cuantificación EDAX ZAF para el CaV_2O_4*

Elemento	Wt %	At %	Valores esperados At %
Y	8.08	4.48	3.33
Ca	24.88	30.62	30.0
V	67.04	64.90	66.6

Tabla 2.2: *Cuantificación EDAX ZAF para el $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$*

2.2. Instrumentación

2.2.1. Difracción de Rayos X

Para confirmar la formación de la fase en las muestras se utilizó la técnica de Difracción de rayos X utilizando el equipo Philips PW 1700 el cual pertenece al Instituto Balseiro de Bariloche, Argentina. La caracterización se realizó a temperatura ambiente y los difractogramas obtenidos fueron analizados mediante el Método de Rietveld.

El difractómetro posee ánodo de cobre (Cu) que produce una radiación K_{α_1} de $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ y K_{α_2} de $\lambda = 1.544 \text{ \AA}$. Las medidas fueron tomadas en el intervalo para 2θ de 10° a 100° en pasos de 0.02° y con un tiempo de medición de 10s en cada paso para mejorar la estadística.

En la medición se utiliza el ángulo 2θ debido a la geometría de tipo Bragg-Brentano que posee el difractómetro. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , tal como se aprecia en la figura 2.6 [37].

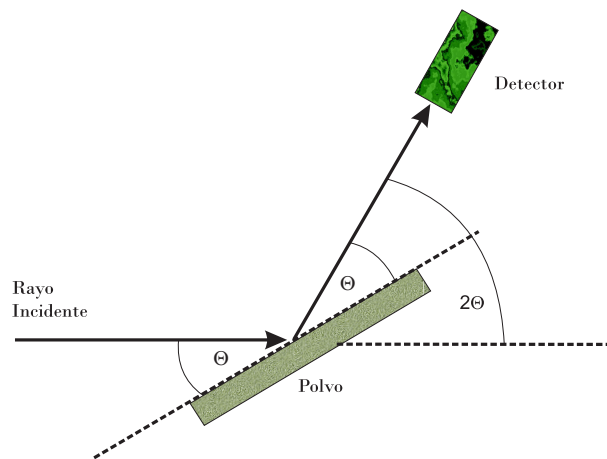


Figura 2.6: Esquema del Difractómetro de Rayos X con geometría tipo Bragg-Brentano

La difracción de rayos X es una herramienta poderosa que permite el análisis y caracterización de las fases estructurales presentes en un material cristalino. Sobre el material en estudio se hace incidir un haz de rayos X que posee una determinada intensidad I y una longitud de onda λ . El material interactúa dispersando la radiación solo en ciertas direcciones con intensidades que dependen de cómo están ordenados los átomos. La dispersión de la radiación incidente se lleva a cabo cumpliendo la Ley de

Bragg [38] que se expresa como:

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

Donde θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda del rayo incidente y d es la distancia interplanar considerando que el material tiene un ordenamiento de átomos dispuestos en planos paralelos. La figura 2.7 permite identificar los parámetros mencionados.

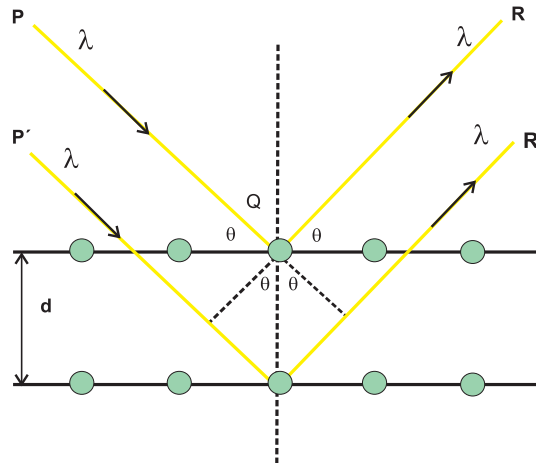


Figura 2.7: Ley de Bragg: Los rayos x difractados generan interferencia constructiva cuando la diferencia entre sus caminos ópticos difiere por un número entero de longitudes de onda λ

La ecuación 2.1 implica que la reflexión se da solo para ciertos ángulos de incidencia. Esto se debe a que se genera mayor intensidad si los rayos dispersados están en fase para una dirección en particular. El difractograma obtenido permite estudiar cualitativa y cuantitativamente las fases presentes en el material. Este análisis se realiza utilizando el Método de Rietveld.

Fundamento teórico del Método de Rietveld

El refinamiento de una estructura cristalina utilizando el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado con un conjunto de parámetros que permiten distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma.

Se ajustan dos tipos de datos en este proceso. Por un lado, datos inherentes al material como parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, entre otros, y por otro lado los denominados parámetros globales que incluyen factor de escala del difractograma, parámetros para describir la señal de fondo, parámetros que corrigen la absorción, entre otros [39, 40, 41, 42].

La función que se minimiza mediante el método de mínimos cuadrados se denomina residuo y relaciona la diferencia entre la intensidad observada y la intensidad calculada de la siguiente forma [43]:

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

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

conforman el difractograma.

La intensidad calculada abarca las contribuciones de los picos de Bragg que se solapan y la contribución de fondo (background) según la ecuación 2.3.

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

donde:

- s es el factor de escala de depende de la cantidad de muestra irradiada y está determinada por el número, distribución espacial, y estados de los centros de dispersión (átomos) en la celda unitaria [44].
- k representa los índices de Miller para una reflexión de un plano determinado.
- L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad que están definidos por la geometría de la difracción.
- F_k es el factor de estructura que está definido por los detalles de la estructura cristalina del material, tipos de átomos, su distribución a lo largo de los sitios de red y el movimiento térmico [44].
- ϕ es la función perfil para la reflexión. Esta describe la distribución de la intensidad alrededor de la posición de Bragg [42]. Entre las opciones de función perfil tenemos a la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo Voigt (pV), Pearson, entre otras. En la figura 2.8 se presentan las funciones perfil más usadas.

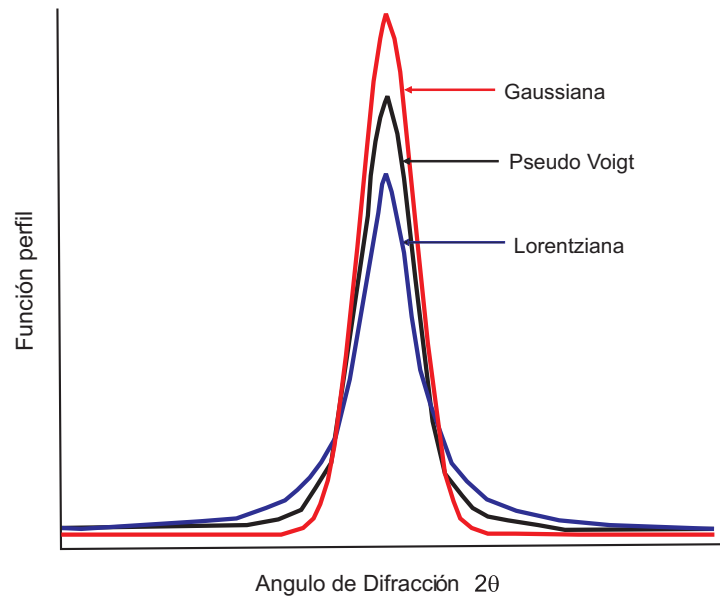


Figura 2.8: *Funciones perfil normalizadas centradas en 50 ° [43]*

- O_k es un término de orientación preferencial. Cuando la muestra cristalina es isotrópica, las distribuciones aleatorias no son un problema, pero a menudo las muestras son anisotrópicas lo que lleva a la introducción de orientaciones preferenciales [44].
- A es el factor de absorción [43] que es dependiente de la geometría y de las propiedades de la muestra. Este coeficiente está tabulado para todos los elementos químicos.
- $b(2\theta_i)$ es la contribución de fondo del difractograma.

Secuencia sugerida para realizar el análisis de Rietveld

En este trabajo se ha utilizado el programa Fullprof para realizar el análisis de Rietveld[45]. Este programa fue desarrollado por Juan Rodríguez-Carvajal y está disponible en la página web de FullProf Suite[46].

Utilizando Fullprof y la secuencia descrita a continuación se ha realizado el análisis de Rietveld para el CVO y el CYVO. Sin embargo esta secuencia podría cambiar para otros materiales.

- Ajustar el factor de escala s que depende de la cantidad de material en la muestra.
- Ajustar el punto cero ZP (zero point). Eso corrige problemas de alineación entre la muestra y el equipo.
- Ajustar el fondo (background). El fondo se genera debido a dispersión de la muestra a bajos ángulos por la divergencia del haz de rayos X. También puede darse por fluorescencia de la muestra, dispersión del portamuestras o dispersión ocasionada por el aire. Esta intensidad de fondo se define a través de una tabla escrita manualmente o funciones que lo modelen [43].
- Ajustar los parámetros de red.
- Ajustar la función perfil. En este caso la función que mejor se ha adaptado al difractograma es del tipo Pseudo Voigt que es una mezcla de función Gaussiana y Lorentziana. De hecho, en trabajos anteriores con el sistema CVO se ha utilizado

la función Pseudo Voigt[10].

- Ajustar asimetría. Aunque la función perfil debería ser simétrica respecto a una determinada posición de Bragg, experimentalmente suelen presentarse asimetrías en la forma de los picos observados. Esto se debe a efectos instrumentales y a características de la muestra en sí, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X que genera asimetría en ángulos bajos [43].
- Ajustar las posiciones atómicas.
- Ajustar los factores de temperatura. Debido a que los átomos dentro de la estructura vibran, esto produce un ensanchamiento del pico.

Para estimar la validez del ajuste teórico, Fullprof genera coeficientes que cuantifican el resultado. En general se utiliza la cantidad denominada residuo del patrón pesado, R_{wp} , que se define como:

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

También se utiliza el valor de χ^2 que se conoce como “bondad del ajuste” y se define como [43]:

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

donde N es el número de datos y P es el número de parámetros. S_y es la función residuo (ecuación 2.2).

Los resultados del ajuste de Rietveld para los sistemas CVO y CYVO se discuten en el capítulo 3, sección 3.1.

2.2.2. Mediciones Magnéticas

La determinación de las propiedades magnéticas de los materiales estudiados en este trabajo se realizó en dos etapas. Inicialmente se utilizó un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design disponible en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (BT) del Instituto Balseiro en Bariloche, Argentina, gracias a una colaboración con dicha institución. Las muestras fueron colocadas sobre portamuestras de vidrio borosilicato utilizando pegamento GE 7031. Ni el portamuestras ni el pegamento son magnéticos. Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura (T) en un rango de temperaturas entre 10 y 300 K, con un campo magnético de 50 Oe y utilizando procesos de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC). En el proceso de Zero Field Cooling la muestra se enfría sin campo aplicado mientras que en Field Cooling la muestra se enfría con un campo magnético aplicado. Estos procesos permiten ver procesos irreversibles o estados metaestables.

Adicionalmente se realizaron medidas de magnetización versus campo magnético (M vs. H) en un rango de campos de -50 kOe a 50 kOe a una temperatura de 10 K, y siguiendo los procesos de FC y ZFC.

La segunda etapa de medición se realizó en Ecuador utilizando el equipo Versalab de Quantum Design adquirido recientemente por la Universidad San Francisco de Quito. El instrumento está equipado con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en el que utilizamos una frecuencia de 40Hz y una amplitud de 2mm para la vibración de la muestra. Este equipo permite realizar mediciones entre 50 y 400K con campos magnéticos entre -30 y 30 kOe. Para la muestra dopada, CYVO, se tomaron medidas de Magnetización en función del campo magnético aplicado a varias temperaturas las cuales se utilizaron para determinar la magnetización remanente y estudiar el fenómeno de “exchange bias” (Ver sección 3.3.3).

2.2.3. Mediciones Eléctricas

Las mediciones de resistividad eléctrica se hicieron utilizando el método de cuatro puntas. Las muestras se cortaron en forma de barra, con dimensiones de $5.5 \times 0.9 \times 1.08 \text{ mm}^3$ para el CaV_2O_4 (CVO) y $3.4 \times 1.3 \times 1.12 \text{ mm}^3$ para el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO) en largo, alto y ancho respectivamente. Cabe recalcar que el largo corresponde en realidad a la distancia entre los electrodos de voltaje (ver fig. 2.9). El largo real de las barras es aproximadamente el doble. Para crear cuatro contactos sobre su superficie se las cubrió con papel aluminio dejando libres las cuatro pistas necesarias y se las sometió al proceso de deposición de plata durante 350 segundos. Sobre las pistas se colocó alambre de Cobre adherido con pintura de plata.

Para las mediciones, se hace circular una corriente eléctrica entre los contactos de

los extremos ($I = 1 \times 10^{-7}$ A para CVO y 2×10^{-7} A para CYVO) mientras que en los contactos centrales se mide la caída de tensión tal como se esquematiza en la figura 2.9.

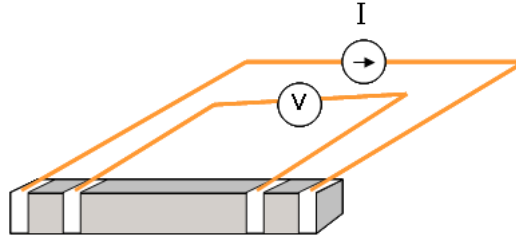


Figura 2.9: *Esquema de medición de resistividad*

Las mediciones se realizaron en la Universidad San Francisco de Quito, utilizando el equipo Versalab de Quantum Design conectado a una fuente de corriente de alta precisión marca Keithley 6221 y un nanovoltímetro Agilent 34420. Las muestras no se sometieron a campo magnético y los rangos de temperatura fueron de 155K a 390K para la CVO y de 119K a 390K para la CYVO.

Capítulo 3

Resultados

La vanadita de calcio, CaV_2O_4 (CVO), tal como ya se mencionó en la Introducción (Capítulo 1), tiene una estructura tipo ferrita de calcio[15, 16, 17] con grupo espacial ortorrómbico Pnam a temperatura ambiente. En este compuesto solo los iones de vanadio son magnéticos y actúan con un estado de oxidación $3+$, por lo que el momento angular de espín es $S = 1$. La configuración electrónica, $[\text{Ar}]3d^2$, indica que los responsables del comportamiento magnético son los electrones presentes en la capa $3d$, los cuales están sujetos a los efectos de campo cristalino y Jahn Teller así como interacciones coulombianas entre electrones. Por lo tanto, el CVO es un sistema unidimensional altamente correlacionado, es decir con fuertes interacciones que afectan los estados electrónicos.

En este trabajo, al reemplazar 10% de Calcio por Itrio para formar el compuesto nominal $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), se busca determinar cómo se ven afectadas las

propiedades eléctricas y magnéticas. Dado el bajo contenido de Y, el CYVO debería conservar la estructura del CaV_2O_4 puesto que las características del Calcio y del Itrio relativamente similares, excepto por la valencia. Sus radios iónicos son 1.12\AA para el Ca^{2+} y 1.02\AA para el Y^{3+} , considerando número de coordinación igual a 8[47]. Por lo tanto, desde este punto de vista la estructura del CYVO debería ser tipo ferrita de calcio con grupo espacial Pnam a temperatura ambiente. Esto se analizará utilizando Difracción de Rayos X.

La diferente valencia, 2+ para el Calcio y 3+ para el Itrio, necesariamente debe cambiar el comportamiento eléctrico y magnético del material dopado. La substitución de Y por Ca debería, en principio, agregar electrones al material haciendo que teóricamente una fracción de 5% de vanadios cambie su valencia de 3+ a 2+ para mantener la neutralidad de carga. Sin embargo las medidas de respuesta eléctrica y magnética llevan a otro resultado, tal como se analiza en detalle en este capítulo.

3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Para realizar una caracterización estructural del CVO y del CYVO se han tomado datos de Difracción de Rayos X a temperatura ambiente. El ajuste teórico del patrón obtenido se ha realizado utilizando el Método de Rietveld a través del software Fullprof[48], siguiendo el proceso explicado en la sección 2.2.1. Los patrones de difracción experimentales y teóricos para los dos sistemas se presentan en las figuras 3.1 y

3.2. Para realizar estos gráficos se ha utilizado el software WinPLOTR[49], el cual es una herramienta utilizada para visualizar este tipo de análisis.

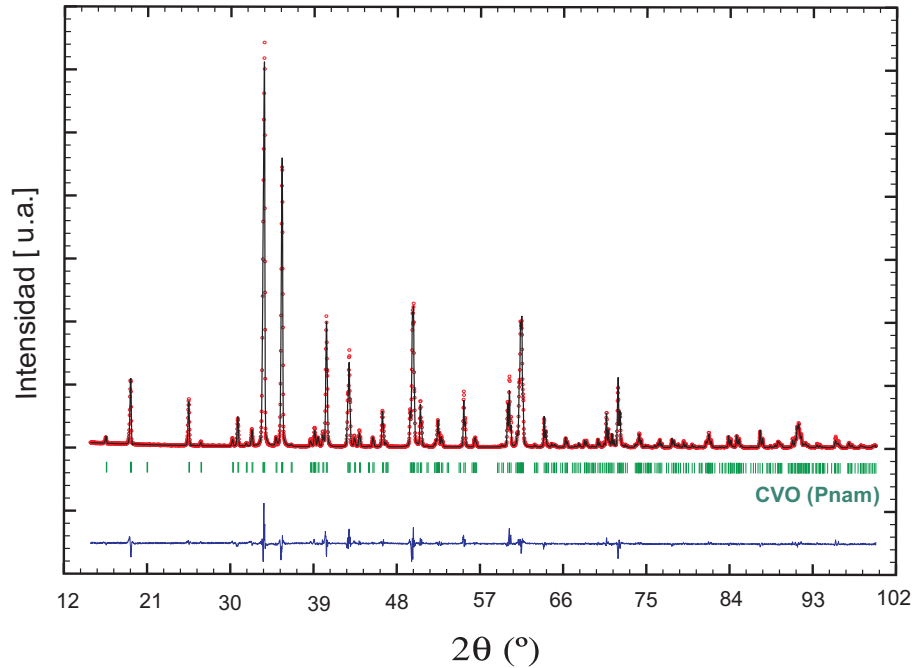


Figura 3.1: Diffractograma del CaV_2O_4 ajustado por el método de Rietveld. Los círculos rojos muestran los datos medidos y la línea negra el ajuste teórico resultante. Las barras verdes corresponden a las reflexiones de Bragg, y la línea azul, desplazada para mayor claridad, representa la diferencia entre valores teóricos y medidos.

Esta caracterización muestra que el CVO está bien descrito en términos del grupo espacial Pnam. En el análisis no se han encontrado picos que no sean explicados por las reflexiones de Bragg de la estructura del CaV_2O_4 . Esto descarta la presencia de impurezas y comprueba la buena calidad de la muestra. Los parámetros de red se presentan en la tabla 3.1, donde además se han incluido los valores de χ^2 y R_{wp} que permiten cuantificar la calidad del ajuste. Los valores de los parámetros obtenidos son muy similares a los obtenidos previamente por Niazi *et al*[10]. Además, el valor de R_{wp} es igual e inclusive menor que el encontrado en análisis similares para el CVO[10],

indicando la buena calidad del ajuste.

	CVO	CYVO
a (Å)	9.2182(2)	9.2145(2)
b (Å)	10.6877(2)	10.6909(2)
c (Å)	3.0136(5)	3.0080(5)
Volumen Celda Primitiva (Å ³)	296.90(5)	296.32(5)
χ^2	4.46	3.84
R_{wp}	12.9	12.5

Tabla 3.1: *Parámetros de red a temperatura ambiente de los compuestos CaV_2O_4 y $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$. χ^2 y R_{wp} demuestran la calidad del ajuste. Entre paréntesis se encuentra el error en la última cifra.*

Para el ajuste de la muestra dopada, CYVO (Fig. 3.2), se ha utilizado el grupo espacial Pnam tal como en el caso de la CVO, y los parámetros de red obtenidos después del ajuste se presentan en la tabla 3.1. Los resultados demuestran que el dopaje con Itrio en el sistema casi no ha cambiado la estructura del material base. Esto se corrobora con el valor del volumen de la celda primitiva y los parámetros de red.

Sin embargo, al comparar los difractogramas obtenidos para los dos materiales, el CaV_2O_4 (CVO) y el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), se han identificado dos características importantes. La primera, existe un ligero desplazamiento en el difractograma del CYVO respecto al CVO (Fig. 3.3), lo cual estaría directamente relacionado con los pequeños cambios en los parámetros de red generados posiblemente por la diferencia de tamaños entre el Y y el Ca. La segunda característica es la presencia de picos de intensidad que

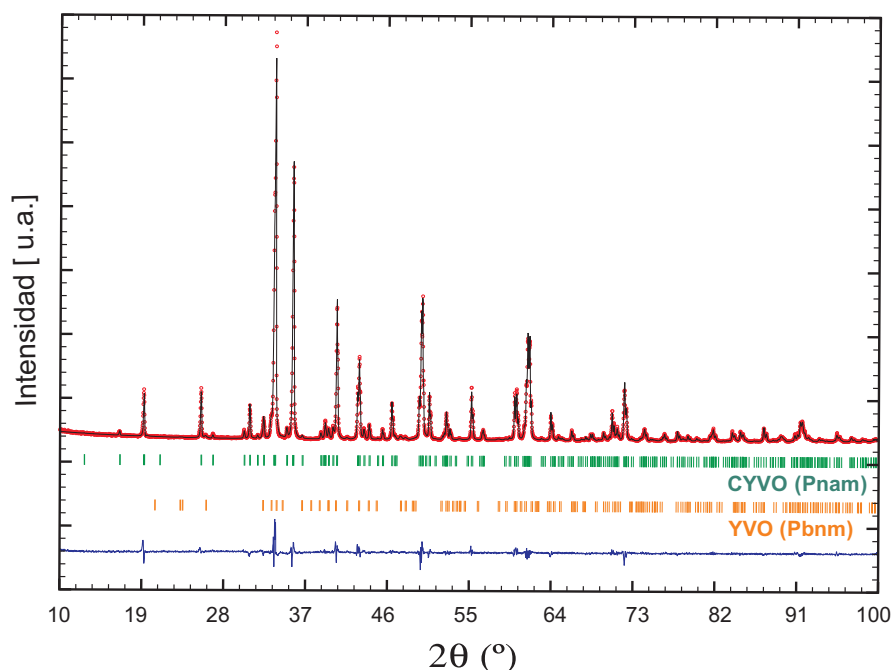


Figura 3.2: Diffractograma del $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ ajustado por el método de Rietveld. Los círculos rojos muestran los datos medidos y la línea negra el ajuste teórico resultante. Las barras verdes corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg calculadas por el programa con el modelo estructural de partida que incluye dos fases. En azul se presenta la diferencia entre valores teóricos y medidos.

no pueden ser explicados mediante las reflexiones de Bragg de la estructura tipo ferrita de calcio, lo que implica la presencia de una impureza en la muestra (ver Fig. 3.3).

Se ha determinado que la impureza corresponde al óxido de vanadio e itrio YVO_3 (YVO). Este compuesto es un aislante de Mott[50] y tiene una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pbnm [51]. Los parámetros de red obtenidos en este trabajo para el YVO son $a = 5.30(18) \text{ \AA}$, $b = 5.54(16) \text{ \AA}$ y $c = 7.58(18) \text{ \AA}$. Un aislante de Mott es un material donde las interacciones entre los electrones del sólido cristalino evitan que los electrones de conducción se muevan libremente entre los átomos[52]. Estudios utilizando dispersión de neutrones revelan que el YVO tiene dos transiciones de fase

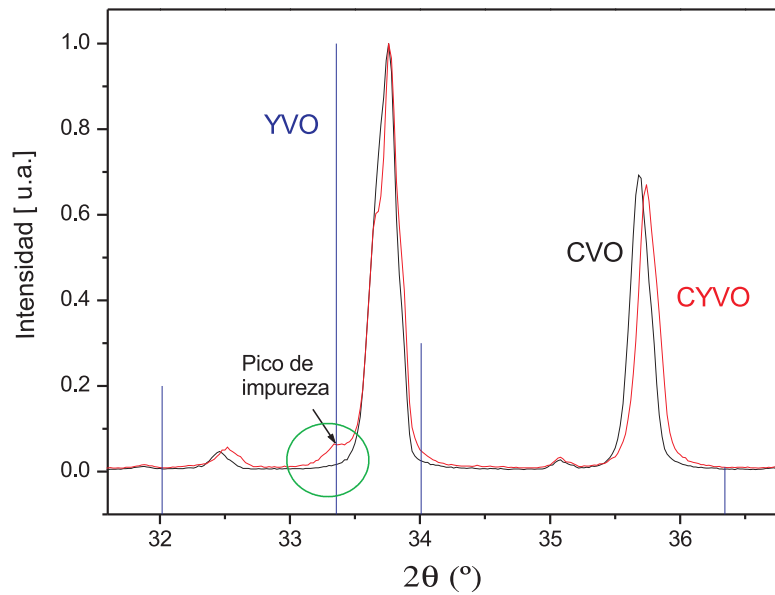


Figura 3.3: Comparación de los difractogramas obtenidos para el CaV_2O_4 (CVO), en negro, y el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), en rojo, para el intervalo entre 32 y 37 grados. En azul se presenta un pico de impureza correspondiente a YVO_3 (YVO)

magnéticas, una cercana a 118K y otra cerca de 77K[53]. En ambos casos, el orden de los espines del YVO_3 es antiferromagnético. El método de Rietveld ha permitido determinar que el YVO está presente en una proporción de 1.27(4) % en masa. Cabe mencionar que debido a esta pequeña cantidad de YVO y a su carácter antiferromagnético, no se espera que esta impureza afecte las mediciones magnéticas. De hecho, estas mediciones en el CYVO no muestran ninguna característica en las temperaturas de transición del YVO_3 (sección 3.3). Sin embargo, la segregación de esta impureza tiene importantes efectos indirectos en el transporte eléctrico y las propiedades magnéticas de la estructura principal tipo CVO.

La estructura del CaV_2O_4 ha sido estudiada previamente[10] y está formada por octaedros de VO_6 ligeramente distorsionados que se unen compartiendo filos y esquinas

para formar cadenas de V^{3+} en zigzag. Los iones de calcio se encuentran en los espacios entre los octaedros. Utilizando el programa FpStudio Ver-2.0[54] y con la salida obtenida del análisis de Rietveld se ha graficado la estructura del CaV_2O_4 en la figura 3.4 para identificar que los vanadios forman dos tipos de cadenas en zigzag que están ligeramente canteadas entre sí.

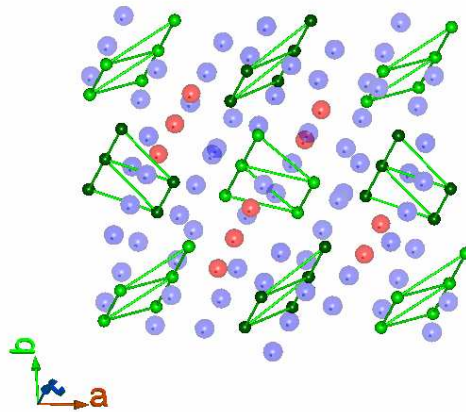


Figura 3.4: Estructura del CaV_2O_4 (CVO) donde se destacan las cadenas en zigzag formadas por los vanadios. Se ha representado al Vanadio con verde, al Oxígeno con azul y al Calcio con rojo.

Considerando solo los vecinos próximos, cada vanadio tiene 4 vecinos cercanos dentro de la misma cadena, dos a lo largo de la pata que se encuentran a una distancia d_1 y los otros a una distancia d_2 en la otra pata de la cadena y formando un triángulo (ver figura 3.5). Otros V vecinos considerados están en la cadena adyacente a una distancia d_3 . Para determinar estas distancias se ha utilizado la salida del análisis de Rietveld y el programa BondStr[48].

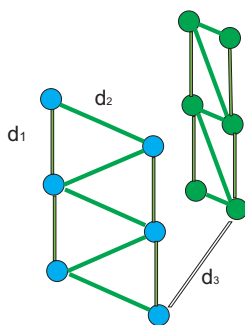


Figura 3.5: *Distancias entre Vanadios*

En la tabla 3.2 se presentan los resultados para el CVO y el CYVO. Los valores encontrados son muy cercanos a los reportados previamente[10]. La distancia entre vanadios vecinos ubicados dentro de la misma cadena es pequeña en comparación con aquella entre vanadios de cadenas adyacentes.

	CVO	CYVO
d_1 (Å)	3.0136(6)	3.0080(4)
d_2 (Å)	3.0943(17)	3.0821(17)
d_3 (Å)	3.5749(20)	3.5880(20)

Tabla 3.2: *Distancia entre los vanadios que conforman los compuestos CaV_2O_4 y $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$. Entre paréntesis se indica el error en las últimas cifras*

Es importante analizar lo que ocurre con el oxígeno ya que es el responsable del campo cristalino y del efecto Jahn Teller, y además permite la interacción de superintercambio entre los vanadios más distantes. Tal como ya se mencionó en la sección 1.3, el octaedro de oxígenos genera el campo cristalino que anula la degeneración de los

orbitales d , en dos grupos denominados e_g (que incluye a $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) y t_{2g} (que incluye d_{xz} , d_{yz} y d_{xy}). En la tabla 3.3 se muestran las distancias Vanadio-Oxígeno obtenidas de la salida del análisis de Rietveld y utilizando el programa BondStr[48]. Se debe recalcar que existen leves diferencias entre los octaedros que rodean a los vanadios de los dos tipos de cadenas, denominados como V_1 y V_2 . Respecto a lo que ocurre en el compuesto dopado, de manera general se aprecia que no existen grandes cambios respecto al CVO.

	CVO	CYVO
	Distancia (Å)	Distancia (Å)
V_1-O_1	2.070(3)	2.083(3)
V_1-O_1	2.070(3)	2.083(3)
V_1-O_3	2.007(5)	2.005(5)
V_1-O_4	2.094(3)	2.077(3)
V_1-O_4	2.094(3)	2.077(3)
V_1-O_4	1.960(4)	1.969(4)
V_2-O_1	2.046(5)	2.042(5)
V_2-O_2	2.032(4)	2.034(4)
V_2-O_2	2.071(3)	2.069(4)
V_2-O_2	2.071(3)	2.069(4)
V_2-O_3	2.000(3)	1.998(3)
V_2-O_3	2.000(3)	1.998(3)

Tabla 3.3: Distancias V-O en el octaedro VO_6 que rodean a los vanadios V_1 y V_2 del CVO y del CYVO

Las distancias encontradas evidencian que los octaedros que conforman las dos cadenas de vanadios están distorsionados. Como esquema en la figura 3.6 se representa las distancias para el vanadio V_1 del CVO. En el plano, se encuentra que las distancias son iguales en pares y que una de ellas es más grande. De igual forma, en el eje perpendicular las distancias son diferentes. Esto indica que los vanadios no están centrados

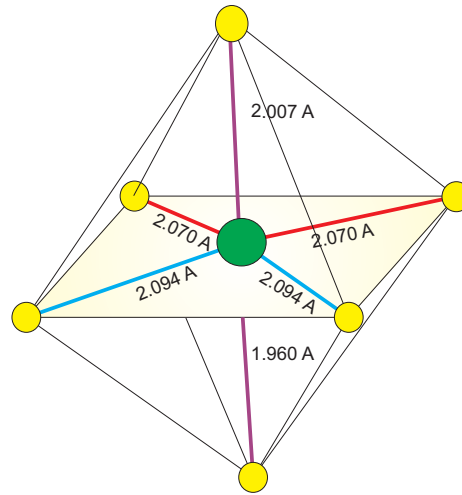


Figura 3.6: Distancias V-O en el octaedro VO_6 que rodea al Vanadio V_1 en el CVO dentro del octaedro y que además el octaedro está comprimido. Similares características para el CVO han sido encontradas en estudios previos[55].

Para medir el grado de distorsión de los octaedros se puede utilizar el tratamiento propuesto por Pieper[55] utilizando la desviación relativa que se define como:

$$\Delta_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 [\langle d_{V-O} \rangle - (d_{V-O})_i]^2}{\langle d_{V-O} \rangle^2}} \quad (3.1)$$

donde $\langle d_{V-O} \rangle$ es la distancia promedio vanadio-oxígeno. Los resultados se presentan en la tabla 3.4.

Se recalca que los valores son diferentes para los octaedros que rodean a los dos tipos de vanadios. Además la distorsión del sistema dopado es muy similar a la del sistema puro. Sin embargo, estos valores del grado de distorsión son grandes en relación con sistemas similares tal como el NaV_2O_4 que tiene la misma estructura del CVO y

	CVO	CYVO
$\langle d_{V_1-O} \rangle$	2.0492 Å	2.049 Å
$\langle d_{V_2-O} \rangle$	2.037 Å	2.035 Å
Δ_1	0.059	0.054
Δ_2	0.0352	0.035

Tabla 3.4: *Parámetros de distorsión para el CVO y el CYVO*

valores de distorsión aproximados de 0.015 y 0.021 para los diferentes sitios[56].

Ocupación Orbital

Como ya se mencionó, los octaedros están comprimidos y por tanto generan el efecto Jahn Teller explicado en la sección 1.4. Lo que se produce es el levantamiento de la degeneración de los orbitales t_{2g} en dos niveles: mientras que el orbital que se encuentra sobre la pata de la cadena es aquel que baja en energía (el orbital d_{xy}), los orbitales d_{xz} y d_{yz} permanecen degenerados y con mayor energía (ver fig. 3.7). Recordando que el CVO tiene dos electrones, la ocupación del orbital d_{xy} es $\langle n_{xy} \rangle = 1$, y la ocupación de los orbitales d_{xz} y d_{yz} es $\langle n_{xz} \rangle = \langle n_{yz} \rangle = \frac{1}{2}$. El efecto de campo cristalino y efecto Jahn Teller se observan en la figura 1.11 del capítulo 1.

Debido a que el V^{3+} es el ión relevante para las propiedades físicas del CVO, la formación de cadenas en zigzag de vanadios implica que el material es cuasi-unidimensional desde el punto de vista eléctrico y magnético. Dentro de los sistemas unidimensionales se encuentran a las cadenas lineales, las cadenas en zigzag y las escaleras. Las escaleras (fig 3.8(c)) se componen de dos o más cadenas lineales ubicadas paralelas y con

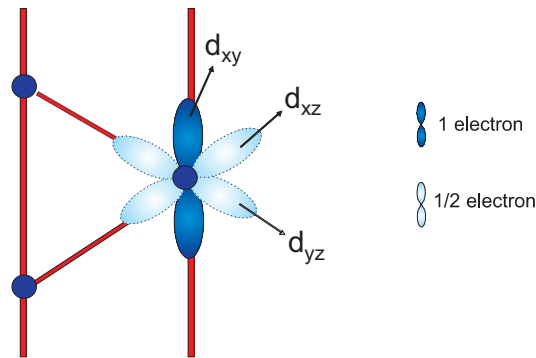


Figura 3.7: Orbital d_{xy} (azul) totalmente lleno y los orbitales d_{xz} y d_{yz} (celeste) parcialmente llenos.

acoplamientos magnéticos intercadenas (J_{\perp}) lo suficientemente fuertes como para compararlos con los acoplamientos dentro de las patas (J_{\parallel}) de la misma cadena [57]. Estos acoplamientos entre cadenas se denominan peldaños[58]. En las cadenas en zigzag existen tres interacciones, una a lo largo de la pata (J_l) y las otras sobre las diagonales (J_z) que podrían generar frustración. (ver fig. 3.8(b)).

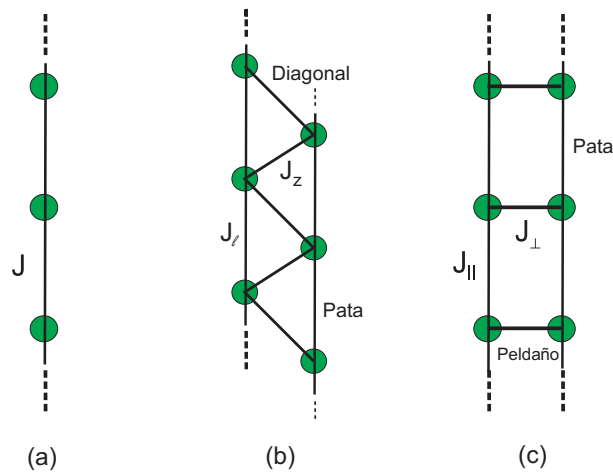


Figura 3.8: Esquema de sistemas de baja dimensión: (a) cadena unidimensional, (b) cadena en zigzag y (c) escalera.

Como veremos más en detalle en la sección 3.3, en el CVO, los electrones ubicados

a lo largo de la pata en el orbital d_{xy} generan el acoplamiento J_l antiferromagnético (ver sección 3.3). Los orbitales d_{xz} y d_{yz} con una ocupación promedio de $\frac{1}{2}$ se apuntan en las direcciones diagonales de la cadena en zigzag y generan el acoplamiento J_z (figura 3.7). Los vanadios que conforman los dos tipos de cadenas en zigzag están a una mayor distancia (ver tabla 3.2), separadas por el Ca^{2+} y por lo que solo tienen interacción de superintercambio a través del O^{2-} . Sin embargo esta interacción es mucho menor que J_l y J_z . Esto hace que el CVO sea casi unidimensional con interacciones magnéticas a lo largo de las cadenas en zigzag.

Transición de fases estructural

Estudios previos en el CaV_2O_4 [10, 59] reportan una transición de fases estructural en una temperatura de transición, denominada como T_s , que se encuentra entre 108 y 147K. El sistema pasa de la fase ortorrómbica Pnam en $T > T_s$ a una fase monoclinica con grupo espacial $P2_1/n$ ($P2_1/n11$) en $T < T_s$. Este cambio inclina la estructura un ángulo 0.767° , con lo que se tiene un ángulo $\alpha = 90.767$ entre dos ejes cristalinicos (ver fig. 3.9) acompañado de pequeños cambios en los parámetros de red[59] que alteran ligeramente las distancias entre vanadios. Sin embargo, lo más importante es que esta distorsión rompe completamente la degeneración y afecta la ocupación orbital de los niveles t_{2g} del vanadio[59], haciendo que el estado base del sistema sea una escalera antiferromagnética de espín 1. Estos aspectos se analizan más en detalle en la sección 3.3.

Una vez estudiados los aspectos principales de la estructura del CVO y del CYVO

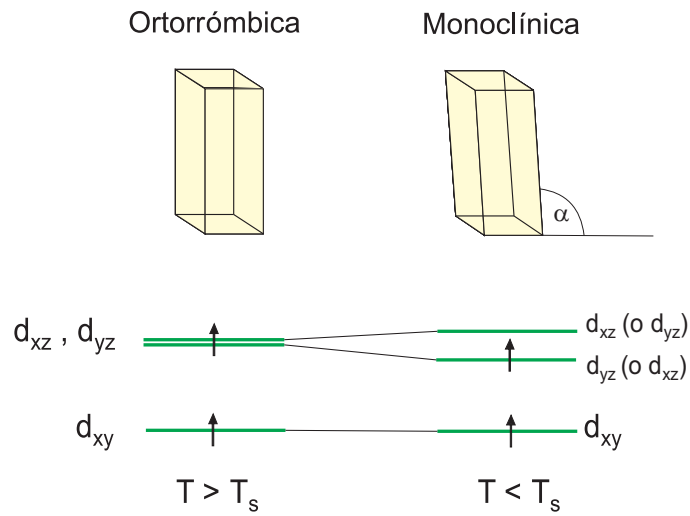


Figura 3.9: Cambio de fase estructural que sufre el CaV_2O_4 al pasar por la temperatura de transición T_S , donde el sistema pasa de una fase ortorrómbica $Pnam$ a una fase monoclinica con grupo espacial $P2_1/n$. Abajo se muestran los cambios en la ocupación electrónica de los orbitales t_{2g} .

se procede a analizar sus propiedades eléctricas y magnéticas. Entre otras cosas, es de primordial interés determinar cuál es el cambio que genera la presencia de Itrio en la estructura principal, y cuál es el efecto de la impureza encontrada.

3.2. Resistividad eléctrica

Una de las propiedades físicas relevantes para estudiar el efecto del dopaje con Y^{3+} sobre los estados electrónicos en el CaV_2O_4 es la resistividad eléctrica. El estudio de la dependencia de la resistividad eléctrica (ρ) con la temperatura (T) es una herramienta muy útil para analizar el transporte de carga en cualquier sistema. Las mediciones se realizaron en el rango de temperatura de 115K a 390K para el CYVO y de 150K a 390K

para el CVO. Es importante mencionar que el límite inferior de temperatura está dado por la restricción de resistencia máxima que puede medirse ($10^7 \Omega$) dada la impedancia del nanovoltímetro ($\geq 10^{10} \Omega$). Los datos medidos se presentan en la figura 3.10.

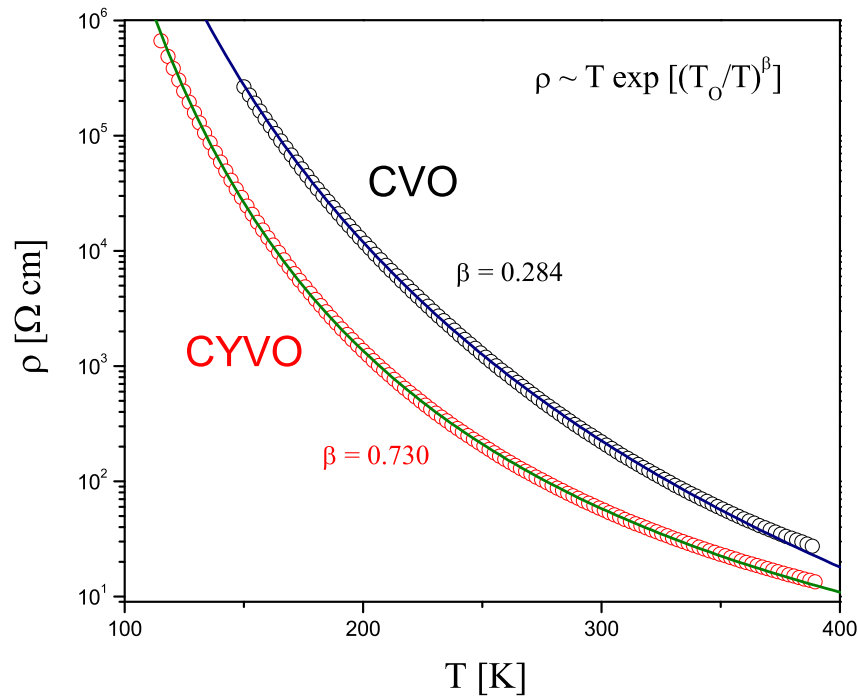


Figura 3.10: Resistividad vs. temperatura para el CVO y el CYVO. Las líneas muestran el ajuste con $\beta=0.73$ para el CYVO y con $\beta=0.284$ para el CVO.

La respuesta de resistividad en función de la temperatura, $\rho(T)$, indica que las muestras son aislantes, sin embargo no se rigen por el comportamiento de activación térmica usual que se observa en semiconductores, $\rho(T) \propto T e^{(T_0/T)}$. En lugar de esto, los datos de estas muestras se ajustan adecuadamente al usar una expresión de la forma:

$$\rho \propto T \exp \left(\frac{T_0}{T} \right)^\beta \quad (3.2)$$

la cual se atribuye al transporte por Variable Range Hopping (VRH), donde los electrones saltan entre estados localizados energéticamente convenientes. Es importante mencionar que el VRH es un mecanismo de transporte de carga inherente a sistemas desordenados.

Para encontrar el valor de β que mejor ajusta la expresión 3.2 a los datos encontrados se ha linealizado la ecuación. Esto significa escribirla como $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right) = A + \frac{B}{T^\beta}$ donde A y B son constantes. Se graficó entonces $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $\frac{1}{T^\beta}$ para diferentes valores de β buscando a través del coeficiente de regresión lineal más alto el valor de β que mejor ajusta la función lineal. La figura 3.11 representa el valor del coeficiente de regresión en función de β para el CVO en (a) y para el CYVO (b).

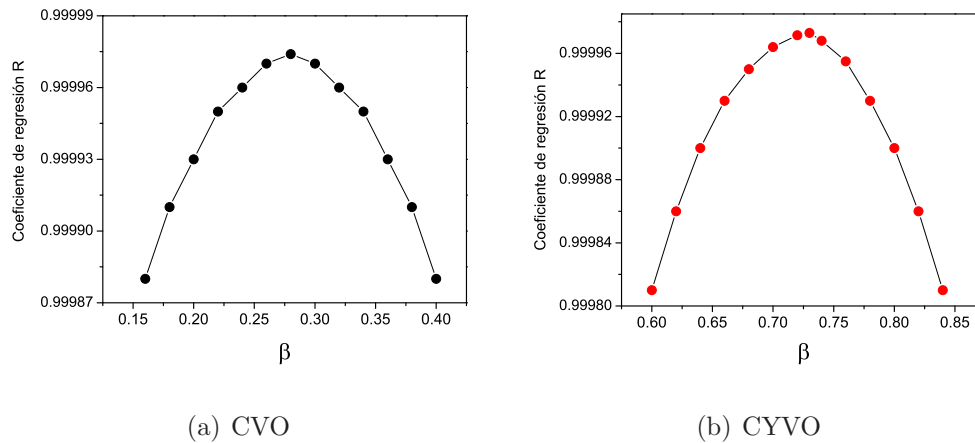


Figura 3.11: *Coeficiente de Regresión vs. β de los ajustes $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right) = A + \frac{B}{T^\beta}$*

Los valores de β encontrados son 0.284 para el CVO y 0.73 para el CYVO (en la figura 3.10 se muestran los ajustes con estos exponentes). Para mostrar gráficamente su validez, en la figura 3.12 se presenta $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ en función de $T^{-0.28}$ para el CVO y en

función de $T^{-0.73}$ para el CYVO. Una característica interesante es que los exponentes ajustan adecuadamente los datos experimentales en un amplio rango de temperatura ($\sim 200\text{K}$) lo cual corresponde a cuatro órdenes de magnitud de cambio de resistividad.

En la figura 3.12 puede apreciarse que en la curva del CVO a alta temperatura (sobre $\sim 360\text{K}$) el ajuste se separa de los datos experimentales, lo cual estaría relacionado con la existencia de otro proceso de transporte. Fogler[60] afirma que a alta temperatura, la resistividad tendría una dependencia con la temperatura del tipo activada, es decir $\rho \propto T_A e^{(T_0/T)}$. Sin embargo, el pequeño rango de temperatura disponible ($\sim 30\text{K}$) no permite llegar a una conclusión sobre dicho comportamiento.

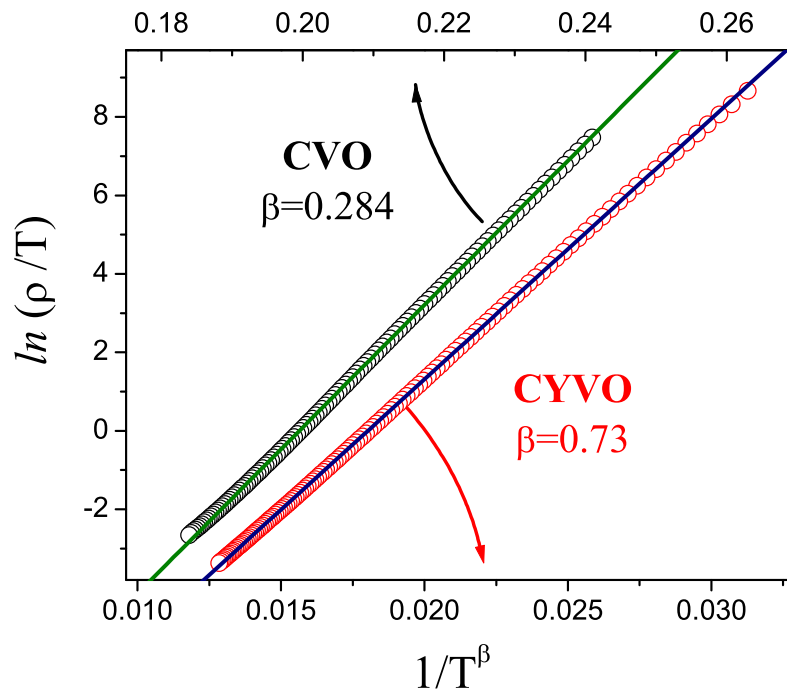


Figura 3.12: $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $1/T^\beta$ para el CVO y el CYVO

La conducción por medio de VRH es un tópico relativamente nuevo en sistemas de baja dimensión. A nivel tridimensional, los modelos más conocidos para explicar este comportamiento son el de Mott y el de Efros y Shklovskii.

Mott en 1968 propuso que la resistencia eléctrica en un sistema desordenado puede describirse con electrones que saltan entre estados localizados cuyas energías son diferentes y afectan las probabilidades de salto. Si la energía del estado más cercano es grande, que de hecho es lo más probable, el electrón prefiere buscar lugares más distantes e invertir menor energía[61]. Sin embargo, al mismo tiempo el electrón no puede explorar sitios muy distantes, por lo que la probabilidad de salto decae con la distancia. Además a baja temperatura, comparada con la temperatura de Fermi, las transiciones se dan entre estados con energías en la vecindad del nivel de Fermi porque en este rango de energía pueden encontrarse estados ocupados y vacíos [62].

Mott desarrollo esta teoría para sistemas 3D desordenados y encontró que la resistividad depende de la temperatura como $\rho \propto T \exp\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/4}$ (Expresión 3.2 con $\beta = \frac{1}{4}$). Más tarde, Efros y Shklovskii[63] agregaron interacciones coulombianas entre electrones y encontraron $\beta = \frac{1}{2}$, es decir $\rho \propto T \exp\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/2}$. El argumento principal de este resultado es que la interacción coulombiana electrón-electrón reduce la densidad de estados $g(E)$ en el entorno del nivel de Fermi, lo que afecta el valor de β .

Ni Mott ni Efros y Shklovskii reproducen el valor de β encontrado para el CYVO ($\beta = \frac{3}{4}$). Sin embargo, un nuevo modelo que nos permite explicar este valor es el propuesto por Fogler *et al*[60] que ha sido desarrollado para describir el comporta-

miento de Variable Range Hopping en sistemas cuasi unidimensionales, incluyendo desorden e interacciones Coulombianas de largo alcance. Considerando la estructura unidimensional que presentan el CVO y el CYVO se espera encontrar una explicación satisfactoria al comportamiento de VRH en estos sistemas.

El comportamiento de Variable Range Hopping depende básicamente de la energía de activación (ΔE) necesaria para llegar a un estado vacío y la energía necesaria para alcanzar una distancia de salto r . Para explicarlo se utiliza el esquema presentado en la figura 3.13. Por ejemplo, el electrón que parte del sitio 1 puede saltar a los estados A o B que se encuentran vacíos. En general, los estados vacíos tendrán energías por encima del nivel de Fermi (E_F) y por lo tanto el electrón deberá incrementar su energía. El estado A está cerca pero el electrón requiere una gran energía de activación para alcanzarlo. El estado B, al contrario, tiene baja energía pero se encuentra muy distante. Así el mecanismo de VRH será posible solo si se logra optimizar la energía de activación y la distancia de salto.

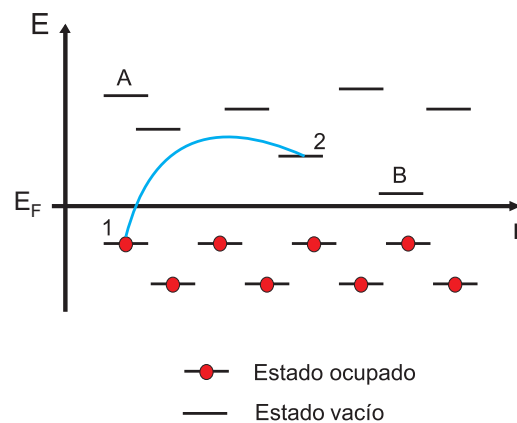


Figura 3.13: Esquema de Variable Range Hopping (VRH)

La probabilidad de que el electrón llegue a otro estado que se ubica a una distancia r , por ejemplo B, es proporcional a $e^{-\frac{r}{a}}$ donde a es la longitud de localización. Esto proviene de considerar superposición de las funciones de onda de los estados inicial y final. Por otro lado, la probabilidad de que el electrón alcance un estado con mayor energía, como A, es proporcional a $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ donde ΔE es la variación de energía entre el estado inicial y final, y k_B es la constante de Boltzmann. En resumen, el movimiento del electrón depende de la probabilidad:

$$P \propto \exp - \left[\frac{r}{a} + \frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (3.3)$$

Para que exista conducción se debe maximizar esta probabilidad. Sin embargo, considerando que mientras más lejano es el estado final del electrón, tiene mayor oportunidad de disminuir el costo de energía ΔE , se puede plantear una relación entre r y ΔE . Si el electrón explora una región de tamaño r , dentro de esta debe existir un estado disponible con energía ΔE , es decir

$$\int_{E_F}^{E_F + \Delta E} V_d g(E) dE \approx 1 \quad (3.4)$$

donde $V_d = \alpha_d r^d$ es el volumen que explora el electrón y $g(E)$ es la densidad de estados por unidad de volumen. α_d es una constante y d representa la dimensionalidad del sistema. Dentro de la teoría de VRH, se considera una expresión general para la densidad de estados de la forma $g(E) = g_o |E - E_F|^\mu$, con lo cual a partir de la ecuación 3.4 es posible determinar una relación entre la energía de activación y la distancia de salto,

$$\Delta E = \left[\frac{\mu+1}{g_o \alpha_d r^d} \right]^{\frac{1}{\mu+1}}.$$

Para maximizar la probabilidad planteada en la ecuación 3.3 se debe minimizar el exponente. Luego de reemplazar la expresión obtenida para ΔE se llega a:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{r}{a} + \frac{1}{k_B T} \left[\frac{\mu+1}{g_o \alpha_d r^d} \right]^{\frac{1}{\mu+1}} \right) = 0 \quad (3.5)$$

La función entre paréntesis, denominada aquí como $y(r)$, depende de la distancia r y tiene un mínimo en R tal como se aprecia en la figura ??.

Al resolver la ecuación 3.5 se obtiene que la distancia que minimiza $y(r)$ es $R \propto \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{\mu+1}{d+\mu+1}}$.

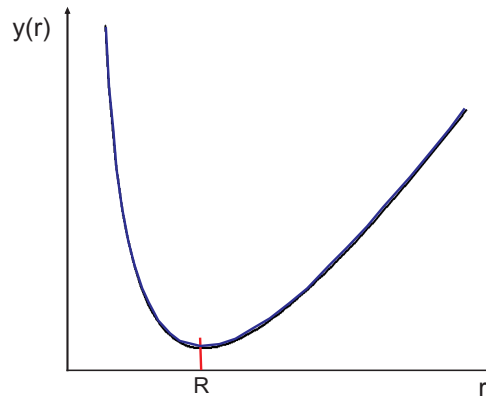


Figura 3.14: Gráfica cualitativa del exponente $y(r) = \frac{r}{a} + \frac{1}{k_B T} \left[\frac{\mu+1}{g_o \alpha_d r^d} \right]^{\frac{1}{\mu+1}}$ que se debe minimizar para maximizar la probabilidad de salto ($P \propto e^{-y(r)}$) en el mecanismo de VRH. El valor R que minimiza la función es $R \propto \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{\mu+1}{d+\mu+1}}$.

Reemplazando R en la ecuación 3.3 y suponiendo que la conductividad (σ) es proporcional a la probabilidad de salto, la expresión para VRH resulta:

$$\sigma \propto \exp \left\{ - \left[\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{\mu+1}{d+\mu+1}} \right\} \quad (3.6)$$

Definiendo el exponente como β se tiene

$$\beta = \frac{\mu + 1}{d + \mu + 1} \quad (3.7)$$

de manera que se obtiene la relación $\rho \sim \text{Exp} \left[\frac{T_0}{T} \right]^\beta$ (el prefactor T tiene en cuenta los efectos fonónicos). Es importante recalcar que el valor de β (ecuación 3.7) depende de dos parámetros: de μ y de la dimensionalidad d del sistema.

La principal consideración de Fogler *et al*[60] es que en el caso de una cadena unidimensional hay defectos puntuales que la dividen en segmentos individuales de longitud media l_s , la cual corresponde a la distancia media entre defectos. La carga puede moverse dentro de los segmentos, mientras que para moverse entre segmentos debe hacerlo por efecto túnel[60]. Para que ocurra este proceso a través de la impureza, la carga se ubica muy cerca de la impureza, luego se mueve por efecto túnel a través de ella y se distribuye uniformemente sobre el otro segmento [64].

El parámetro más importante de las relación 3.6 y 3.7 es el exponente μ de la densidad de estados ($g(E) \propto |E - E_F|^\mu$). En su modelo Fogler *et al*[60] incluyeron

interacciones Coulombianas anisotrópicas entre electrones y demostraron que cuando la densidad de defectos crece (l_s disminuye), μ aumenta tomando los valores 0, 1 o 2. El valor de μ está determinado por la interacción Coulombiana de largo alcance entre electrones y la distancia entre defectos. Cuando l_s es muy grande, la densidad de estados en la vecindad del nivel de Fermi se mantiene finita, tal como lo presenta la figura 3.15(a), lo cual recupera el régimen de Mott con $\mu = 0$. Para l_s muy pequeño la situación es equivalente al régimen de Efros-Shklovskii[63] donde debido a las interacciones Coulombianas la densidad de estados se desvanece cuadráticamente cerca del nivel de Fermi (Ver figura 3.15(b)). Así se forma el denominado gap de Coulomb (U_C)[63] como muestra la figura 3.15. Para valores intermedios de l_s hay un régimen de densidad de estados lineal, $\mu = 1$.

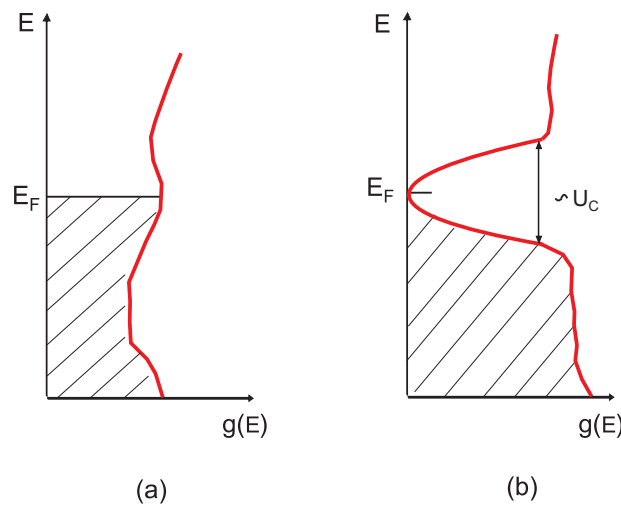


Figura 3.15: Densidad de Estados para los regímenes de Mott (a) y Efros-Shklovskii (b) donde se presenta el gap de Coulomb U_C

En la tabla 3.5 se especifica la forma de la densidad de estados y los valores del exponente β propuestos por Fogler *et al*[60] para sistemas unidimensionales (con $d=1$).

Densidad de estados $g(E)$	Exponente β
$g(E) = \text{constante}$	$1/2$
$g(E) \propto E - E_F $	$2/3$
$g(E) \propto E - E_F ^2$	$3/4$

Tabla 3.5: Densidad de estados y exponente β para la expresión de la conductividad de VRH

Como lo plantean Fogler *et al*[60], la resistividad cambia de acuerdo a la distancia media entre defectos debido a transiciones entre los diferentes regímenes. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 3.16, donde en el eje horizontal se representa la variable l_s y en el eje vertical el logaritmo de la resistividad.

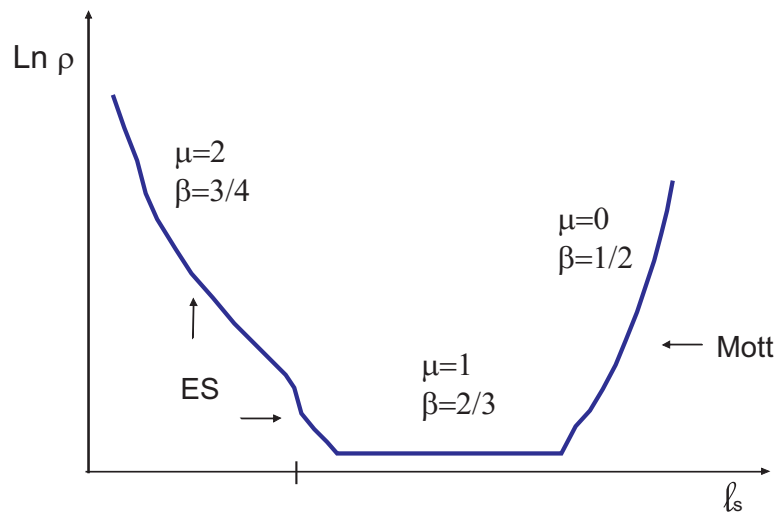


Figura 3.16: Logaritmo de la resistividad con función de la distancia media entre impurezas para sistemas unidimensionales reproducido de Fogler *et al*[60].

Cuando la cantidad de impurezas es grande, la cadena se divide en muchos segmentos pequeños. Mientras que para 3D Efros y Shklovskii obtuvieron el exponente $\beta = \frac{2+1}{2+3+1} = \frac{1}{2}$, para un sistema unidimensional $\beta = \frac{2+1}{2+1+1} = \frac{3}{4}$, es decir que el comportamiento de VRH para el CYVO está correctamente explicado al considerar $\mu = 2$ y $d = 1$.

Dado que el sistema dopado (CYVO) está bien descrito por el régimen de Efros y Shklovskii para sistemas unidimensionales, la teoría de Fogler sugiere que a este sistema se lo puede considerar como altamente desordenado, es decir que necesariamente debe contener una cantidad considerable de defectos puntuales que dividen a las cadenas unidimensionales en pequeños segmentos. La pregunta será entonces ¿cuál es el origen de estos defectos?

De acuerdo a los resultados presentados en la figura 3.10, la resistividad de la muestra pura es mayor que la de la muestra dopada, es decir $\rho_{CVO} > \rho_{CYVO}$. Al ser el CVO un sistema unidimensional y con una densidad de defectos baja, en relación al CYVO, se esperaría que su comportamiento pertenezca al régimen de Mott. Esto implicaría que el valor de $\beta = 1/2$, tal como puede apreciarse en la figura 3.16, que es consistente con el hecho de que la muestra sin desorden posee una resistividad mayor. Sin embargo, el exponente encontrado $\beta = 0.28$ es muy lejano del valor esperado y no puede ser explicado por la teoría desarrollada para sistemas unidimensionales. El valor de β es más cercano a $1/4$ que corresponde al presentado por Mott para tres dimensiones. Esto implicaría que la probabilidad de que ocurra efecto túnel perpendi-

cularmente entre cadenas no es despreciable en el CVO, y que los saltos perpendiculares son eliminados cuando el sistema se hace altamente desordenado.

3.2.1. Desorden: vacancias de V en $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$

En este punto se debe recordar los resultados encontrados en la sección previa (sección 3.1), donde se ha determinado que la muestra dopada presenta impurezas de YVO_3 cuya influencia debe ser estudiada. Por otra parte, los resultados de resistividad sugieren que la muestra dopada presenta una cantidad considerable de impurezas o defectos. En principio, al reemplazar un 10% de Calcio con Itrio, se esperaría que un 5% del Vanadio cambie su valencia a V^{2+} para mantener la neutralidad de carga, si la muestra es totalmente pura. Sin embargo, como se expone a continuación no hay evidencias de la presencia de V^{2+} .

Debido a que el radio iónico del V^{2+} (0.79 \AA) es muy superior al del V^{3+} (0.64 \AA), su presencia en la red debería generar cambios visibles en los parámetros encontrados en el análisis de difracción de rayos X. Así por ejemplo, el volumen de la celda unitaria de la muestra dopada, CYVO, debería ser mayor en relación al del sistema puro si existiese V^{2+} , pero como se especifica en la tabla 3.1 el volumen se mantiene casi igual. De la misma forma las distancias vanadio-vanadio (ver tabla 3.2) y las distancias vanadio-oxígeno (ver tabla 3.3) deberían aumentar claramente respecto al CVO si se hubiera formado V^{2+} , pero esto no ocurre. En el CVO la distancia promedio vanadio-oxígeno es $\langle d_{V-O} \rangle \approx 2.043 \text{ \AA}$, que coincide remarcablemente con las sumas de los radios iónicos

del O^{2-} y del V^{3+} (1.40\AA y 0.64\AA , respectivamente). Si por otro lado todo fuera V^{2+} se esperaría una distancia vanadio-oxígeno de aproximadamente 2.19\AA . Entonces, al considerar un 5 % de V^{2+} se esperaría una distancia promedio V-O de aproximadamente 2.050\AA ($0.95*2.043\text{\AA} + 0.05*2.19\text{\AA} = 2.050\text{\AA}$). Sin embargo, el valor observado es de 2.042\AA , muy similar al del CVO.

Otra evidencia de la ausencia de V^{2+} en la muestra dopada se encuentra a través del método de valencia de enlace, el cual también está relacionado con las distancias entre iones. El principio de este método es que la valencia (v) de un átomo es igual a la suma de las valencias (v_{ij}) de enlace de los átomos que lo rodean[65]

$$v = \sum_i v_{ij} \quad (3.8)$$

Los valores experimentales de la valencia de enlace del vanadio-oxígeno para el CVO y el CYVO se presentan en la tabla 3.6 obtenidos de la salida del análisis de Rietveld y utilizando el programa BondStr[48]. Es claro que tanto la muestra pura como la muestra dopada tienen una valencia promedio muy similar, lo que nos indica que el vanadio es 3+ dentro de ambas estructuras, CVO y CYVO. Aunque el valor obtenido en promedio es aproximadamente un 10 % más pequeño al valor esperado, esto se debe a las distorsiones de la red.

Con todos estos antecedentes, puede afirmarse que en la muestra dopada el vanadio actúa con valencia 3+, y si existe V^{2+} su cantidad es muy pequeña como para

	CVO	CYVO
	Valencia de enlace	Valencia de enlace
V ₁ -O ₁	0.413(4)	0.399(4)
V ₁ -O ₁	0.413(4)	0.399(4)
V ₁ -O ₃	0.490(6)	0.493(6)
V ₁ -O ₄	0.387(4)	0.405(4)
V ₁ -O ₄	0.387(4)	0.405(4)
V ₁ -O ₄	0.556(7)	0.543(7)
Valencia de enlace total para V ₁	2.646	2.644
V ₂ -O ₁	0.441(6)	0.445(6)
V ₂ -O ₂	0.458(5)	0.445(6)
V ₂ -O ₂	0.412(3)	0.414(4)
V ₂ -O ₂	0.412(3)	0.414(4)
V ₂ -O ₃	0.499(4)	0.502(4)
V ₂ -O ₃	0.499(4)	0.502(4)
Valencia de enlace total para V ₂	2.721	2.722

Tabla 3.6: *Valencia de enlace para los vanadios dentro de octaedro de oxígenos en el CVO y el CYVO*

ser detectada.

Análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Para respaldar que no se ha formado V²⁺ también se presentan resultados de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR de sus siglas en inglés Electron Paramagnetic Resonance). Estas mediciones se realizaron en el Centro Atómico de Bariloche, Argentina por el Dr. Martín Saleta. Los resultados no indican la presencia de V²⁺.

Para realizar análisis de EPR el sistema es sometido a un campo magnético estático H mientras se aplica radiación electromagnética monocromática polarizada con el campo magnético perpendicular a H. El campo magnético aplicado genera el desdo-

blamiento del nivel de energía del espín S en $(2S+1)$ niveles de energías $E = g\mu_B H m_s$ donde m_s es el número cuántico de la proyección en \hat{z} del espín ($S_z = m_s \hbar$), g es el factor de Landé y μ_B es el magnetón de Bohr. La diferencia de energía entre los niveles es proporcional al campo aplicado ($\Delta E = g\mu_B H$). Este comportamiento se conoce como efecto Zeeman [66] y se presenta gráficamente en la figura 3.17 para espín 1.

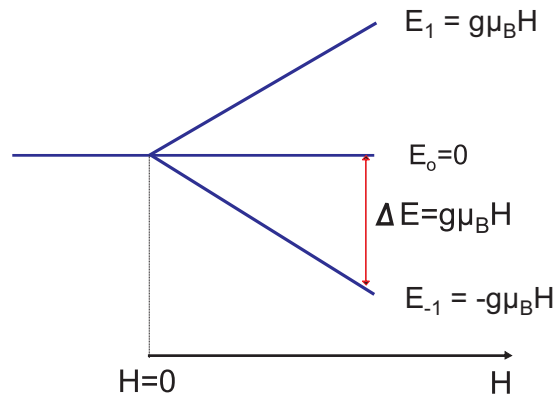


Figura 3.17: Efecto Zeeman

El espín en el estado fundamental puede absorber un cuanto de energía de la radiación electromagnética incidente para saltar al primer estado excitado. Esta energía es igual a $h\nu$ (h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación) y debe coincidir con la diferencia de energía ΔE entre los estados de espín para que la transición sea posible[66]. Esto significa que la resonancia solo ocurre para un campo magnético determinado, de valor H_0 tal que:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H_0 \quad (3.9)$$

En la técnica de EPR se mantiene constante la frecuencia y se hace variar el campo magnético para generar las transiciones y obtener los espectros.

El comportamiento de la muestra pura, CVO, se presenta en la figura 3.18 utilizando una frecuencia de 9.4GHz.

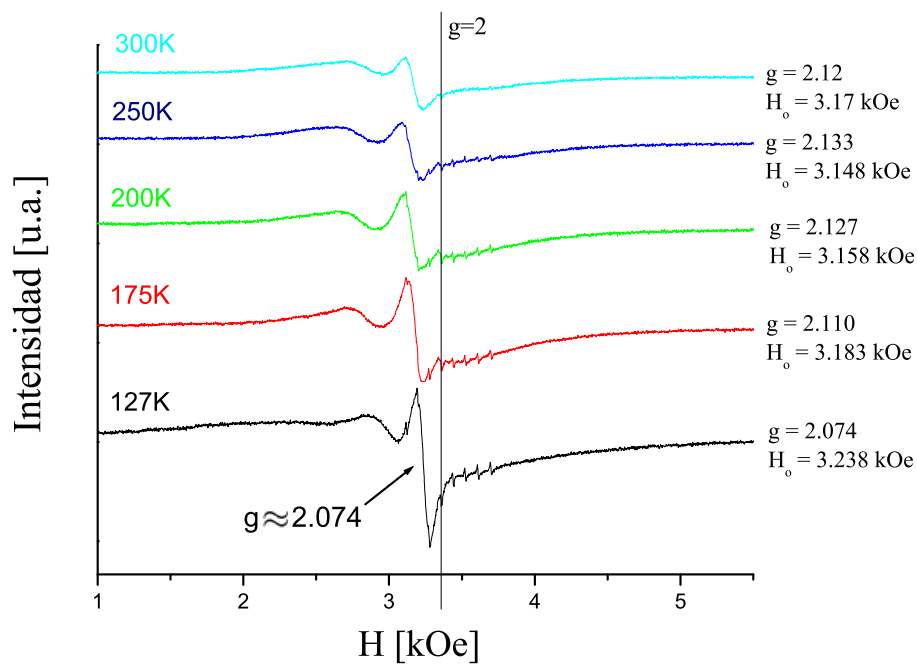


Figura 3.18: EPR para la muestra CVO a diferentes temperaturas. En cada curva se indica el campo de resonancia H_0 y el valor de g al que corresponde según la ecuación 3.9

Los espectros de EPR de la muestra pura tienen un comportamiento similar en todas las temperaturas, lo cual correspondería a la presencia de V^{3+} . La formación de los dos picos que se observan estaría relacionada con efectos de anisotropía dentro del material. Utilizando la expresión 3.18 se ha calculado el campo de resonancia H_0 y

con esto el factor g . Estos valores disminuyen a medida que la temperatura lo hace (el análisis de esta dependencia escapa del objetivo de esta tesis).

Información adicional que brinda el EPR es la visualización de la estructura hiperfina del átomo debida a la interacción de un espín electrónico, en este caso del V^{3+} , con el espín nuclear (de valor $7/2$ para el vanadio). En la literatura [30, 66, 67] se puede encontrar información detallada, sin embargo en este trabajo no se entra en detalles porque sale del tema central. Del gráfico 3.18 se ha ampliado la curva a 127K para apreciar los picos equiespaciados que corresponden a la estructura hiperfina del vanadio (Fig. 3.19). Esta estructura hiperfina confirma que la resonancia proviene de los iones de V^{3+} .

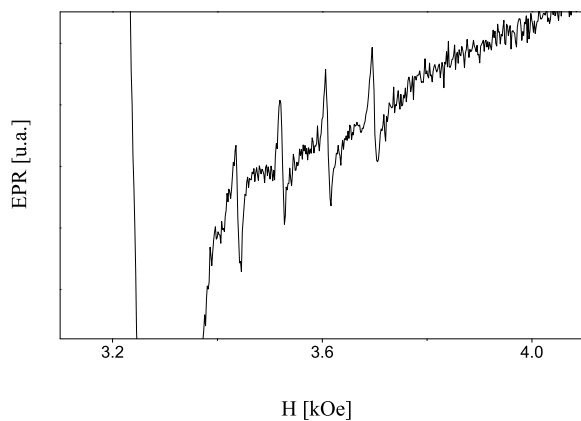


Figura 3.19: *Estructura hiperfina del vanadio en el CVO a 127K.*

El valor de g obtenido de la ecuación 3.9 depende del estado de valencia de los iones, de sus interacciones y anisotropía. Por lo tanto, en estos espectros se esperaría que la presencia de V^{2+} sea evidente a través de un pico definido en el espectro de la muestra CYVO. En un estudio realizado para el $SrTiO_3$ dopado con vanadio se

encontró líneas características de V^{2+} , V^{3+} y V^{4+} [68]. En el CdTe con presencia de vanadio también se logró determinar la presencia de V^{2+} y V^{3+} [69]. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 3.20 en el EPR del CYVO no se encuentra una nueva línea de resonancia que pueda asociarse al V^{2+} .

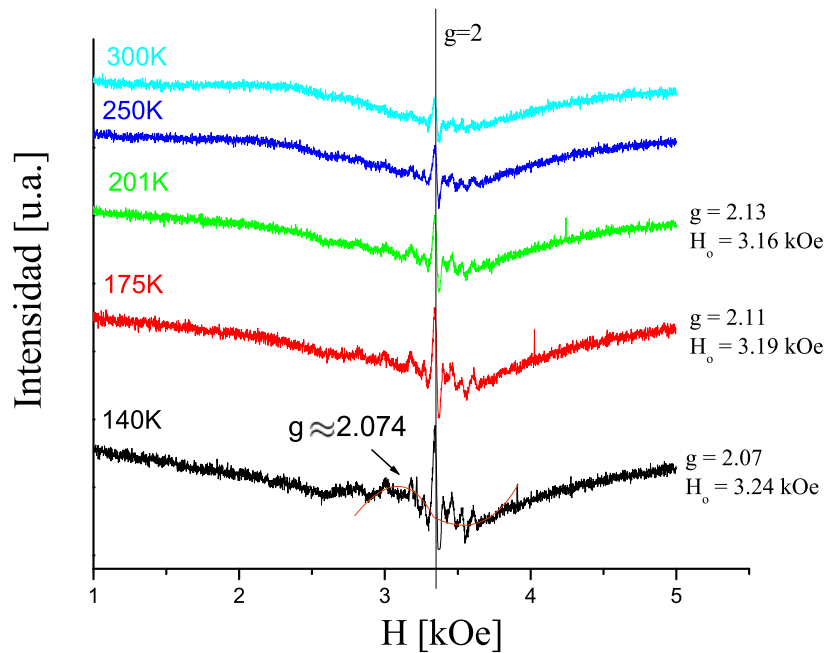
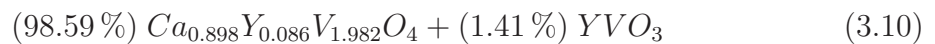


Figura 3.20: Espectro de EPR para la muestra CYVO a diferentes temperaturas. A 127K la línea superpuesta muestra la resonancia del V^{3+} .

En el espectro del CYVO (fig. 3.20) se evidencia claramente una línea centrada en $g \sim 2.003$ ($H_0 \sim 3350$ Oe) independiente de la temperatura y por lo tanto de H_0 . Esto se corresponde perfectamente con la presencia de espines paramagnéticos, sin interacciones, por lo que necesariamente debe corresponder a la impureza YVO_3 que de hecho es paramagnética en $T > 118$ K[53]. Notar que para el CVO, la resonancia del V^{3+} aparece en $g \approx 2.1$ debido a las interacciones magnéticas.

El pico que reflejaba la presencia de V^{3+} en el CVO parece perder intensidad y ensancharse en la figura 3.20. Sin embargo, el valor del campo de resonancia no cambia ($g \approx 2.1$) y no se encuentra una señal de la presencia de V^{2+} . En este caso, la única manera de preservar la neutralidad de carga es formando vacancias dentro de la fase principal tipo CaV_2O_4 .

Para la formación de la impureza de YVO_3 átomos de Vanadio e Itrio han abandonado la estructura principal, lo cual además ha removido carga positiva de V^{3+} e Y^{3+} . Esto ha evitado la formación de V^{2+} . El ajuste teórico de la difracción de Rayos X por medio del método de Rietveld ha permitido determinar que el YVO está presente en una proporción de 1.27(4) % en masa, por tanto el dopaje en realidad generó la coexistencia de los siguientes compuestos:



donde la valencia del V es únicamente 3+. La deducción detallada de esta ecuación se encuentra en el apéndice A.

Con este resultado se calcula que la cantidad de vacancias presentes en el CYVO es de aproximadamente 0.9 % $((2 - 1.982)/2)$, lo que significa que se ha creado una vacancia de vanadio cada 111 sitios, o lo que es lo mismo, 1 vacancia cada 56 peldaños de la cadena de V^{3+} (ver fig. 3.8). Considerando que la distancia V-V a lo largo de las patas de la cadena es 3.008 Å (ver tabla 3.2), la distancia entre vacancias a lo

largo de las cadenas de V es de aproximadamente 17nm, suponiendo una distribución homogénea de los defectos.

Esta pequeña cantidad de vacancias en sistemas 3D probablemente no tendría influencia alguna, pero al tratar con sistemas 1D tiene grandes efectos. Por ejemplo, esto explica que la muestra CYVO sea muy desordenada y tenga un exponente $\beta = 3/4$ en el transporte electrónico por VRH. Dentro de esta descripción, los segmentos de cadenas delimitadas por vacancias genera grandes energías coulombianas al producir excitaciones electrónicas que cargan eléctricamente las cadenas, dando lugar al gap de Coulomb que gobierna el transporte eléctrico en la muestra CYVO. La muestra sin dopar, por el contrario, al no tener una cantidad apreciable de defectos no presenta gap de Coulomb. Como veremos en la siguiente sección, la presencia de vacancias de V también afecta notablemente a las propiedades magnéticas del CYVO.

3.3. Comportamiento magnético

La respuesta de susceptibilidad magnética ($\chi = M/H$) medida en un Magnetómetro tipo SQUID de Quantum Design se presenta en la figura 3.21. El rango de temperaturas utilizado es de 10 a 300 K bajo la influencia de un campo magnético de 50 Oe y siguiendo los procesos de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC). En el primer caso la muestra se enfría con el campo magnético aplicado y luego durante el calentamiento se toman las medidas de susceptibilidad. En el segundo caso, la mues-

tra es enfriada sin campo magnético, el cual se aplica a bajas temperaturas antes de comenzar a medir.

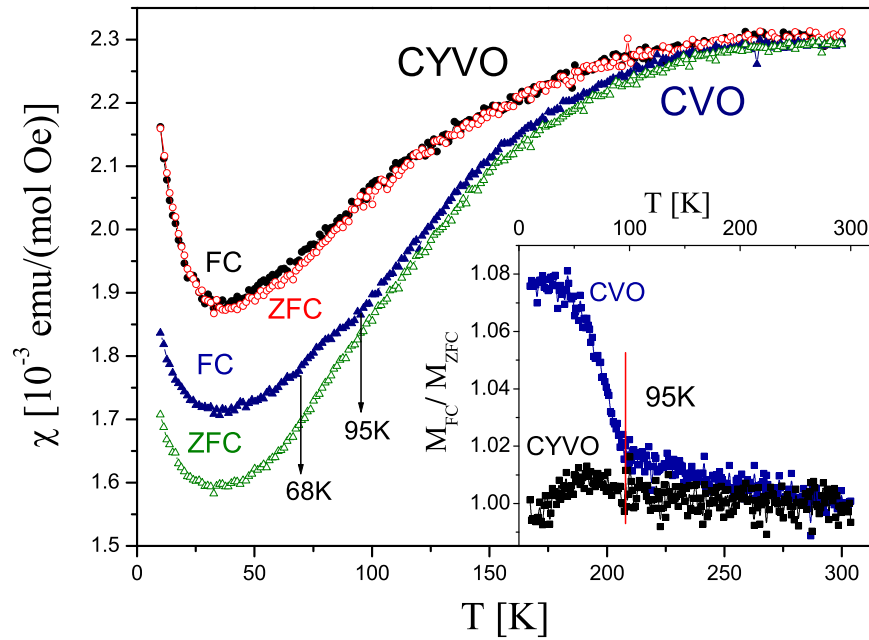


Figura 3.21: Susceptibilidad magnética versus temperatura de los sistemas CaV_2O_4 y $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ bajo un campo de 50 Oe y siguiendo los procesos de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC). Recuadro: Cociente $M_{\text{FC}}/M_{\text{ZFC}}$ vs. temperatura para las dos muestras.

La susceptibilidad de las dos muestras llega a un máximo, alrededor de los 270K (fig. 3.21), cuyo valor es aproximadamente 2.3×10^{-3} emu/(mol Oe). Resultados similares han sido reportados por Fukushima *et al*[19], Kikuchi *et al*[18] y Niazi *et al*[10].

Una característica llamativa de la muestra dopada, CYVO, es que prácticamente se mantiene reversible en todo el rango de temperaturas ya que las curvas de FC y ZFC coinciden. Al contrario, la muestra pura tiene este comportamiento solo a alta

temperatura. Bajo los 270K las curvas de Field Cooling y Zero Field Cooling empiezan a separarse lentamente hasta que en 95K se dividen abruptamente. Como es de esperar, la respuesta de FC es más grande que la de ZFC y además presenta un “hombro” entre los 68K y 95K.

Otra característica importante es que bajo los 35K la magnetización se incrementa en todas las curvas. Este comportamiento ha sido reportado previamente por Niazi[10] quien lo atribuye a propiedades intrínsecas del material, debido al promedio de la susceptibilidad anisotrópica (debajo de los 35K la susceptibilidad magnética en algunas direcciones crece fuertemente). Esta respuesta no se debe a la presencia de impurezas magnéticas ya que el análisis de difracción de rayos X no se las detecta.

3.3.1. Alta Temperatura: Cadenas de Haldane

Las respuestas de susceptibilidad magnética del CaV_2O_4 y el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ alcanzan un máximo a temperatura ambiente. Este máximo es característico de sistemas de espín de baja dimensión con interacciones de intercambio predominantemente antiferromagnéticas[10, 19, 59]. El valor alcanzado es 2.3×10^{-3} emu/(mol Oe) en este trabajo. Al comparar las respuestas de susceptibilidad magnética del CVO y del CYVO (Fig. 3.21) se nota que sobre los 220K coinciden, y la magnetización reversible independiente de la historia magnética sugiere que a estas temperaturas las interacciones magnéticas no introducen niveles importantes de frustración.

Sin embargo, para entender la respuesta magnética de estos sistemas se debe estudiar la ocupación orbital. Tal como se mencionó al analizar la parte estructural, el V^{3+} presente en las muestras tiene dos electrones dispuestos en los orbitales t_{2g} que han levantado parcialmente su degeneración gracias a los efectos de Campo Cristalino y de Jahn Teller. A alta temperatura (en la fase ortorrómbica, $T > 140K$) uno de los electrones se ubica en el orbital de más baja energía (d_{xy}) y otro está parcialmente distribuido entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} . Un esquema de la ocupación orbital se presenta en la figura 3.22.

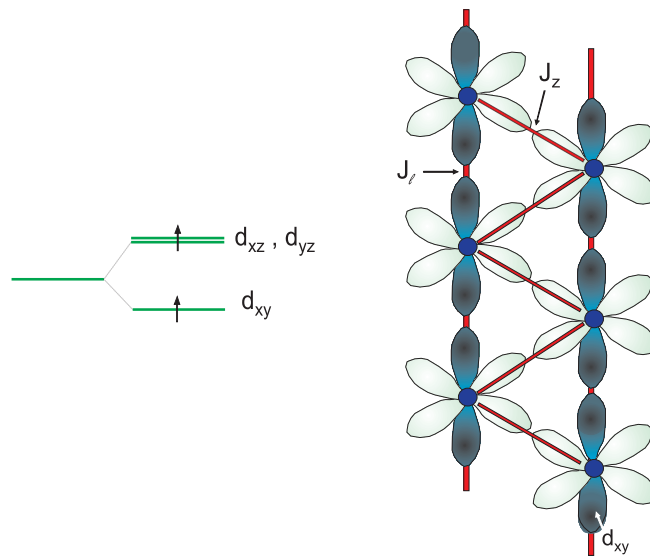


Figura 3.22: En alta temperatura, el sistema se comporta como dos cadenas lineales de espín débilmente acopladas, con el orbital d_{xy} (azul) totalmente lleno y los orbitales d_{xz} y d_{yz} (celeste) parcialmente llenos.

Las interacciones que generan los electrones son dos, una a lo largo de la pata (J_l) donde se encuentran los orbitales llenos d_{xy} y otra (J_z) sobre los orbitales parcialmente ocupados en las diagonales. Ambas interacciones son antiferromagnéticas. Algunos autores[18, 19, 20] sugieren que el CaV_2O_4 es una cadena de espín $S=1$ en zigzag con

interacciones antiferromagnéticas comparables entre primeros y segundos vecinos (J_l y J_z). Esta condición generaría frustración. Sin embargo, dado que las constantes de interacción están directamente relacionadas con la ocupación de los orbitales, el orbital lleno genera una interacción a lo largo de la pata J_l más fuerte que las interacciones generada por los orbitales semilenos[59]. Se debe recalcar entonces que el hecho de que J_z sea mucho menor que J_l levantaría o al menos disminuiría considerablemente la frustración del sistema tal como observamos. Bajo estas condiciones, el sistema se comportaría como dos cadenas lineales de espín 1 débilmente acopladas. Este tipo de cadenas se denominan cadenas de Haldane. Si este es el caso, el máximo en la magnetización ocurre a una temperatura comparable con la interacción antiferromagnética J_l . Un aspecto importante de este tipo de cadenas es que tal como lo determinó Haldane, presentan un gap finito en el espectro de excitaciones magnéticas[31].

En principio, las vacancias presentes en el CYVO tendrían el mismo efecto que una impureza no magnética. Sin embargo, como las respuestas de CVO y CYVO son prácticamente iguales sobre los 220K se puede concluir que la presencia de vacancias en el sistema dopado no tiene mayor influencia en este rango de temperatura. Esto se debe a que el estado de Haldane, debido a sus cortas longitudes de correlación, no se ve afectado por la presencia de impurezas no magnéticas aún cuando la concentración de estas es del 20 % [70].

3.3.2. Baja Temperatura: Escaleras de Espín

Para la muestra pura, a baja temperatura un comportamiento interesante es la separación de las respuestas de susceptibilidad magnética de ZFC y FC. Esta división es una indicación de la anisotropía magnética y de los procesos irreversible de paredes de dominio presentes en la muestra. La anisotropía magnética puede entenderse como la tendencia de los espines a alinearse en una dirección cristalográfica preferencial[71], y aparece cuando el material presenta algún tipo de orden magnético.

Cuando el sistema se enfría sin la presencia de un campo (proceso de ZFC), los espines se “congelan” en direcciones dictaminadas por la anisotropía. Al aplicar un campo magnético una vez que la muestra se enfrió en estas condiciones, la anisotropía impide la rotación de los espines, por lo que la susceptibilidad es muy pequeña. Por otro lado, si durante el enfriamiento se aplica un campo magnético (proceso de FC) la temperatura ayuda a superar algunas barreras de anisotropía del sistema haciendo que los espines sigan más fácilmente al campo magnético y con eso aumente la magnetización. Esta sería la razón por la cual la susceptibilidad bajo proceso de FC es mayor que la de ZFC en el CVO.

Dado que los efectos importantes de anisotropía magnetocristalina aparecen cuando los espines presentan algún tipo de orden magnético, la división de las curvas de FC y ZFC además señala el comienzo del orden AFM de largo alcance (procesos irreversibles de desplazamiento de paredes de dominio también contribuyen a la separación de las curvas de FC y ZFC cuando la muestra presenta orden magnético). Este tipo

de orden ha sido reportado en investigaciones previas [10, 20, 59] para el CVO a bajas temperaturas. Los 95K característicos en la figura 3.21, corresponderían entonces a la aparición de dominios AFM de largo alcance. Sin embargo, es probable que el orden AFM completo ocurra recién debajo de 68K, donde termina el “hombro” característico de la susceptibilidad del CVO. De hecho, estudios previos encuentran que el orden AFM ocurre a temperaturas cercanas a este valor. Zong *et al* [20] determinan con estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) usando ^{17}O que la muestra policristalina de CVO tiene una temperatura de Néel de 78K y en el monocristal es de 69K¹. Sakurai [11] encuentra valores de 76K para policristales, y Niazi *et al*[10] encuentran temperaturas de Néel que varían de muestra a muestra entre 51K y 76K.

Nuevamente, es importante analizar la ocupación orbital para entender la respuesta magnética del sistema a baja temperatura. Es conocido que el CVO tiene una transición de fase estructural entre 108K y 147K [10, 59]. Esta transición cambia la estructura de ortorrómbica a monoclinica con lo cual las distancias entre los vanadios se ven ligeramente afectadas. Esto rompe la degeneración de los niveles d_{xz} y d_{yz} , y ubica al electrón en el nivel de más baja energía (ver figura 3.9(b)). Así el orbital de la diagonal d_{xz} (o d_{yz}) que queda lleno genera el acoplamiento J_z mientras que el orbital que queda vacío d_{yz} (o d_{xz}) tiene interacción nula (ver fig. 3.23(a)). En estas condiciones J_l es comparable con J_z y el sistema se comporta como una escalera de espín 1 antiferromagnética, tal como se observa en la figura 3.23(b). Con esto se disminuye

¹Debajo de la temperatura de Néel, T_N , es donde el sistema presenta orden AFM de largo alcance en toda la muestra

considerablemente la frustración del sistema.

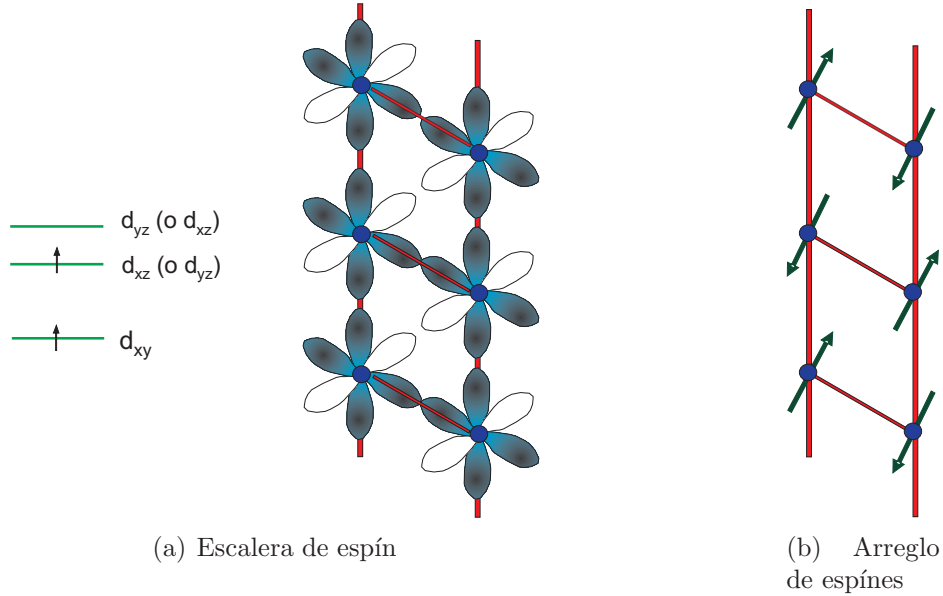


Figura 3.23: (a) A baja temperatura, el sistema se convierte en una escalera de espín con dos orbitales llenos y uno vacío. (b) Los espines se alinean antiferromagnéticamente dentro de la escalera de espín

Ahora, es importante analizar lo que ocurre con la muestra dopada. Como puede observarse en la figura 3.21 la respuesta de magnetización es reversible a lo largo de todo el rango de temperatura medido. Esto implicaría que el 0.9% de vacancias en el CYVO ha eliminado el orden magnético de largo alcance. Con la presencia de 1 vacancia aproximadamente cada 56 peldaños de las escaleras de espín, se han creado arreglos magnéticos de aproximadamente 17nm, los cuales solo permiten el orden AFM de corto alcance. Los efectos de anisotropía en este caso son muy pequeños y no hay efectos de paredes de dominio.

Se esperaría además que las vacancias dentro del CYVO generen otros efectos. La presencia de una vacancia dentro de la escalera de espín deja un peldaño incom-

pleto. Con esto los tres enlaces AFM asociados al V^{3+} faltante quedan sueltos, tal como se esquematiza en la figura 3.24. Para analizar su efecto, se debe considerar que las vacancias tienen el mismo efecto que una impureza no magnética. Algunas consecuencias de este tipo de impurezas dentro de antiferromagnetos de baja dimensión incluyen el mejoramiento de las correlaciones AFM, disminución de las fluctuaciones cuánticas y generación de momentos magnéticos espontáneos en las regiones en torno a las vacancias [72, 73, 74, 75]

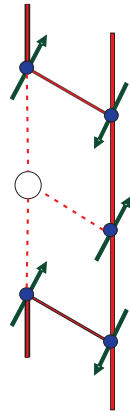


Figura 3.24: *Influencia de la vacancia dentro de la escalera de espín*

Con el fin de estudiar las posibles implicaciones de las vacancias en su entorno magnético en el sistema dopado a continuación se presentan los resultados de la dependencia de la magnetización con el campo magnético a diferentes temperaturas.

3.3.3. Exchange Bias

Para obtener más información respecto a cambios en los entornos magnéticos locales se ha estudiado el efecto de las vacancias en el sistema CYVO utilizando me-

didas de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) aplicado a una temperatura de 10K. Estos datos reflejan una dependencia esencialmente lineal entre la magnetización y el campo, tal como se espera por la fase predominantemente antiferromagnética. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.25.

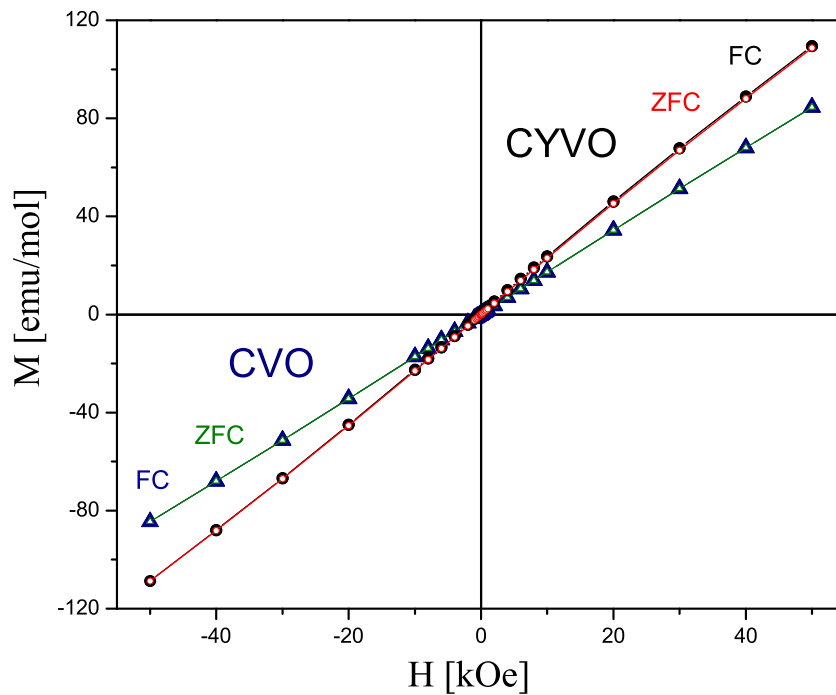


Figura 3.25: Magnetización (M) versus campo magnético aplicado (H) a una temperatura de 10K para el CVO y el CYVO siguiendo los procesos de FC y ZFC.

El comportamiento lineal es el esperado para una fase AFM, sin embargo al sustraer la parte lineal pueden apreciarse características interesantes, especialmente para la muestra dopada. En el gráfico de M vs. H luego de dicha sustracción (Fig. 3.26), la curvatura y la tendencia a la saturación en el CYVO indican que existe un pequeño momento magnético neto (tipo ferromagnético) coexistente con la fase antiferromag-

nética (AFM) principal. Si bien el CVO también muestra una pequeña curvatura, el efecto es casi despreciable frente a lo observado en el CYVO y puede atribuirse a defectos del material o a contribuciones ferromagnéticas debido a espines superficiales no compensados [76]. En el CYVO, sin embargo, las contribuciones tipo ferromagnéticas (FM) son mucho más grandes, y de hecho sus orígenes muy distintos como se muestran a continuación con el efecto de Exchange Bias. Cuando la muestra es enfriada hasta 10K con un campo magnético de 50kOe (procedimiento de FC), la curva $M(H)$ presenta un desplazamiento hacia el eje negativo de campos, tal como puede apreciarse en el recuadro inserto de la figura 3.26.

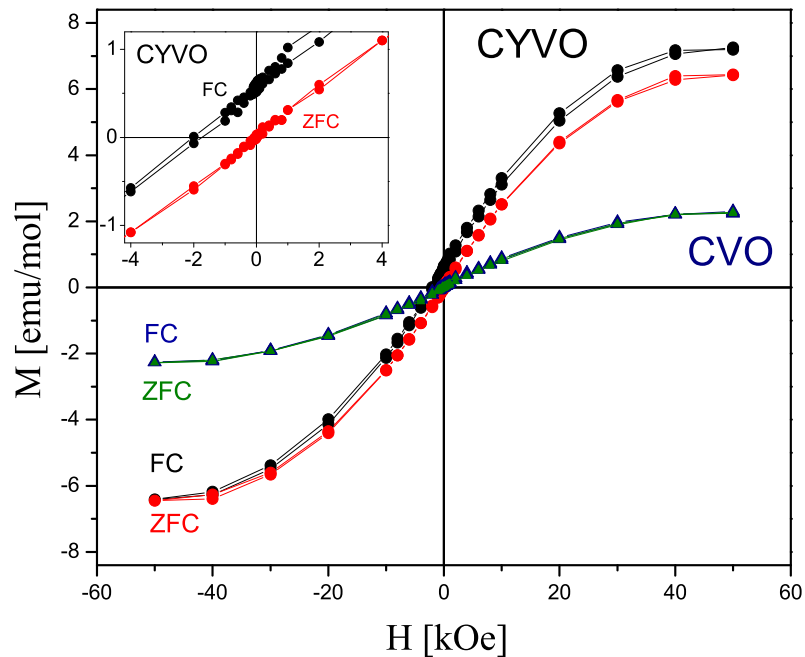


Figura 3.26: Ciclo de histéresis para el CVO y CYVO utilizando procesos de FC (con un campo de 50kOe) y ZFC bajo una temperatura de 10K.

El desplazamiento en la curva de histéresis a lo largo del eje de campo magné-

tico se conoce como Exchange Bias (EB). Este efecto fue observado por primera vez en 1956 cuando Meiklejohn y Bean [77] estudiaban partículas de Co, ferromagnéticas, cubiertas con óxido de cobalto (Co) antiferromagnético. El EB se presenta principalmente en materiales que poseen acoplamiento de espines en una interfase FM-AFM, por lo que las multicapas ferro-antiferro son las más estudiadas por los investigadores en este tema. Sin embargo, este comportamiento también se presenta en clusters, vidrios de espín [78], partículas pequeñas [79], material inhomogéneos [80], entre otros. El requisito fundamental es la existencia de una interfase entre una región con un momento magnético neto (FM) y una fase AFM, como veremos en forma simplificada a continuación.

Cuando el sistema se enfría por debajo de la temperatura de Néel (donde se establece el orden AFM) con un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos de la fase AFM cercanos a la interfase se alinean en una dirección determinada por los espines de la fase FM (Fig. 3.27 (a)) debido a las fuertes interacciones de intercambio en dicha superficie. Al enfriarse el sistema, por cuestiones de desorden y/o anisotropía, los momentos de la interfase quedan congelados en la dirección en que fueron enfriados generando un momento magnético permanente en la interfase (esto presupone que en esta temperatura la fase FM ya se encuentra ordenada).

Cuando el campo magnético se invierte, los momentos de la capa FM empiezan a rotar, pero sienten el torque ejercido por el momento magnético interfacial que ha quedado congelado en la superficie de la fase AFM (Fig. 3.27 (b)). Esto puede describirse

como si hubiera un campo interno que se opone a la rotación de los espines de la fase FM, denominado Exchange Bias (EB). Por lo tanto, el campo magnético opuesto que se requiere para invertir la magnetización es más grande al que se necesitaría si no ocurriera EB. Esto es equivalente a establecer una anisotropía unidireccional superficial. Este fenómeno se presenta esquemáticamente en la figura 3.27, donde el valor del desplazamiento de la curva $M(H)$ hacia campos negativos es precisamente el EB.

Al retomar nuevamente la dirección original del campo, los momentos FM se alínean fácilmente ayudados por el torque de la capa AFM interfacial (Fig. 3.27 (d)). Información más detallada sobre el tema se puede encontrar en varios artículos de revisión acerca de Exchange Bias [81, 78, 82].

Dos conceptos relacionados al EB son el campo coercitivo y la temperatura de bloqueo. El campo coercitivo H_C se define como el campo magnético necesario para reducir a cero la magnetización del material[29]. El exchange bias y el campo coercitivo se desvanecen en la temperatura de bloqueo, T_B , la cual se define como la temperatura de congelamiento de los espines, lo cual permite que ocurra el EB[83].

La temperatura de bloqueo, T_B , es menor o igual a la temperatura de Néel, T_N , de la fase AFM. De hecho, T_B depende de la interacción de intercambio en la interfase FM-AFM, mientras que T_N es función del intercambio dentro del antiferromagneto. Zhao *et al* [84] encontraron que cuando la energía de anisotropía de la fase AFM se incrementa, la temperatura de bloqueo también se incrementa y alcanza la temperatura de Néel. Además, sugieren que T_B es independiente de la energía de anisotropía de la

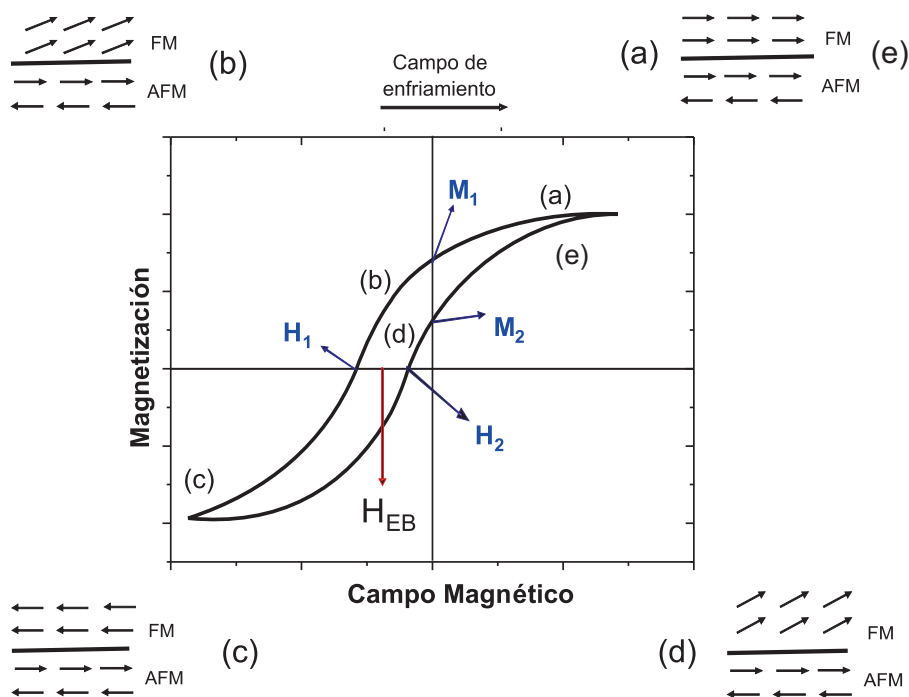


Figura 3.27: Esquema de la configuración de momentos magnéticos durante el proceso de Exchange Bias, el cual se genera cuando un sistema con una interfase FM/AFM se enfría abajo de la temperatura de Néel bajo la influencia de un campo magnético. En (a) debido a la interacción en la interfase, los momentos magnéticos de la fase AFM cerca de la interfase se alinean paralelos a los espines FM. Cuando el campo se aplica en la dirección opuesta (b), los espines FM empiezan a rotar pero levemente. Un gran campo magnético se requiere para rotar completamente todos los espines FM (c). Cuando el campo magnético retorna a su dirección original (d) la interacción interfacial ayuda a los espines FM a reorientarse en la dirección original de enfriamiento, por lo que la rotación ocurre más fácilmente.

parte FM. Por lo tanto, una anisotropía apreciable de la fase AFM es un requisito para poder observar fenómenos de EB. Como ya se mencionó al describir la repuesta de magnetización en función de la temperatura (M vs. T) del CVO, los efectos de anisotropía deben ser importantes como para producir irreversibilidad entre los datos de FC y ZFC.

Además de esto, el exchange bias (EB) se produce por la interacción en la interfase

entre una fase AFM y otra que al menos posee un momento magnético neto (tipo FM), lo cual implicaría que en el material dopado se están produciendo interacciones de este tipo. Para que esto ocurra es necesario que el CYVO contenga regiones con un momento magnético espontáneo, lo cual no ocurre en la fase AFM. Debido a que el CVO no muestra EB, las vacancias de Vanadio deben ser las responsables de este comportamiento.

Cuando se trabaja con sistemas fuertemente FM que presentan exchange bias, el desplazamiento (H_{EB}) y el campo coercitivo (H_C) dependen de las intersecciones de la curva en el eje del campo, denominadas como H_1 y H_2 , tal como se muestra en la figura 3.27, de manera que el campo de EB se obtiene como $H_{EB} = -\frac{H_1 + H_2}{2}$.

Sin embargo, en sistemas donde la contribución FM es muy pequeña los valores de H_1 y H_2 son muy influenciados por la contribución AFM dominante, lo que lleva a valores errados de H_{EB} y H_C . En esta situación se puede intentar restar esta contribución, pero aún así los errores a los que lleva la manipulación de los datos son importantes. Para estos casos, Niebieskikwiat y Salamon[85] propusieron una nueva forma de cuantificar el comportamiento de EB utilizando la magnetización remanente. Asumiendo que los dominios FM se comportan como pequeñas partículas, demostraron que el desplazamiento de la magnetización remanente, M_E , es proporcional a H_{EB} .

Para esto, utilizan las intersecciones en el eje de magnetización, M_1 y M_2 y definen la asimetría remanente M_E y la coercitividad magnética M_C como:

$$M_C = \frac{M_1 - M_2}{2} \quad (3.11)$$

$$M_E = \frac{M_1 + M_2}{2} \quad (3.12)$$

La ventaja de este método de cuantificación es que no requiere ninguna manipulación de datos ya que la contribución de la fase AFM en $H=0$ es nula, por lo que no afecta los valores de M_1 y M_2 . En ausencia de EB, M_2 debería ser siempre negativa. Con EB, sin embargo, en muchos casos M_2 permanece positiva aún después de aplicar un campo negativo grande. Esto se debe a la interacción anisotrópica de intercambio unidireccional en la superficie que hace que los dominios FM regresen a su orientación original cuando se retira el campo magnético.

Las expresiones 3.11 y 3.12 son entonces equivalentes a H_{EB} y H_C pero para el eje de magnetización. En sistemas de manganitas, Niebieskikwiat y Salamon[85] encontraron que cuando la temperatura se incrementa, M_E se desvanece justo en la temperatura de Néel de la fase AFM predominante. Utilizando el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) montado en el equipo VersaLab de Quantum Design disponible en la Universidad San Francisco de Quito ha sido posible realizar mediciones de M vs. H para determinar los valores de M_E a varias temperaturas. Para realizar las mediciones las muestras fueron enfriadas de 325K a 50K con un campo $H=30\text{kOe}$, luego se calentaron hasta la temperatura de medición y entonces se tomaron los datos $M(H)$ entre 30kOe y -30kOe. En la figura 3.28 se presenta la curva $M(H)$ obtenida a 55K. Los valores de M_E

obtenidos utilizando la ecuación 3.12 a varias temperaturas se presentan en la figura 3.29.

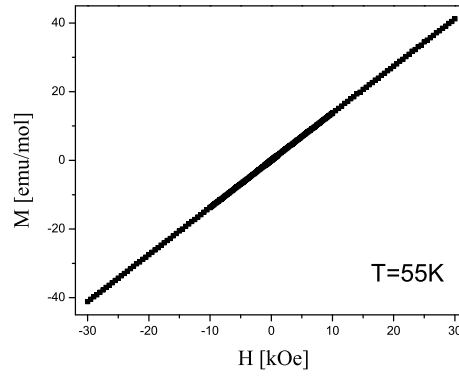


Figura 3.28: Magnetización (M) versus campo magnético aplicado (H) a 55K para el CYVO medida en el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) montado en el equipo VersaLab de Quantum Design disponible en la Universidad San Francisco de Quito.

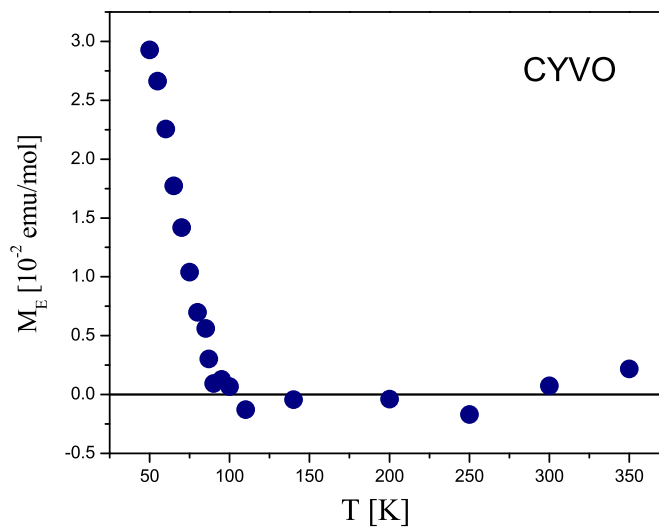


Figura 3.29: Dependencia de M_E con la temperatura para el CYVO. Estos datos se obtuvieron al enfríar la muestra desde 325K a 50K con un campo aplicado de 30kOe.

Tal como se esperaba, en el CYVO el EB decrece con la temperatura hasta que en $T \sim 95\text{K}$ se desvanece. Este valor coincide con la temperatura de orden antiferromagnético para el CVO determinada en la sección 3.3. Como ya se mencionó, las vacancias son las responsables del Exchange Bias en el CYVO. Por lo tanto, estas necesariamente deben estar generando un momento magnético neto en su entorno. Debido a que este comportamiento no se presenta en fases antiferromagnéticas, las vacancias de V deben estar alterando localmente las correlaciones magnéticas. Esto permite entender la ruptura del orden AFM de largo alcance, tal como se encontró para el CYVO en la sección 3.3. Por otro lado, el hecho de que se pueda observar el EB indica que el orden AFM no se ha ido.

Si bien las vacancias han dividido la cadena unidimensional en segmentos individuales de longitud media $l_s \approx 17\text{nm}$, siempre hay fluctuaciones con l_s mayores. Estos probablemente conservan orden AFM en 95K y general el EB observado.

Capítulo 4

Conclusiones

La vanadita de calcio, CaV_2O_4 , es un material que posee características interesantes como su estructura y la unidimensionalidad. Existen estudios previos sobre las propiedades eléctricas y magnéticas del CaV_2O_4 (CVO) pero los resultados acerca de su estado base no son concluyentes. Mientras algunos autores[10, 20] afirman la presencia de gap y la ausencia de frustración en este sistema, otros dicen lo contrario[18, 19], afirman que el sistema no tiene gap pero sí frustración.

Sin embargo, es conocido que el CVO es un material aislante y antiferromagnético por lo que a través del dopaje con Itrio se buscó cambiar estas características. El compuesto nominalmente formado es el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), que hasta el momento no había sido estudiado. Aunque inicialmente se planteó la posibilidad de cambiar la valencia de vanadio de 3+ a 2+ para generar propiedades conductoras, esto no fue posible. En el proceso de dopaje se encontró que el vanadio conserva su valencia en

3+, y para compensar la presencia de Itrio se generan vacancias de vanadio dentro de la estructura y además una impureza de YVO_3 (YVO).

El análisis de difracción de rayos X determina que el material dopado tiene una cantidad de impurezas de YVO_3 de 1.27% en masa. Esto ha llevado a la creación de 0.9% de vacancias de V, las cuales han cortado las cadenas de V del CYVO en segmentos de 17nm. Más allá de las vacancias, la estructura de cadenas de V en el CYVO conserva los mismos parámetros, como las distancias V-V y V-O.

El análisis de resistividad eléctrica muestra que el mecanismo de transporte de carga para los dos sistemas es a través de Variable Range Hopping (VRH), el cual tiene lugar en sistemas desordenados. El material dopado, CYVO, está bien descrito en términos del régimen de Efros y Shklovskii unidimensional, donde la densidad de estados decae cuadráticamente en el nivel de Fermi, generando el conocido gap de Coulomb. Este régimen ocurre cuando la estructura posee una alta concentración de defectos, en este caso vacancias de vanadio. Cuando se producen excitaciones de carga (transferencia de electrones entre segmentos de cadenas por efecto túnel) se generan grandes energías de carga Coulombiana que gobiernan el comportamiento eléctrico en el CYVO. Esto demuestra que la interacción Coulombiana de largo alcance es relevante en este material. El comportamiento del CVO, por otro lado, no ha sido completamente entendido puesto que de acuerdo a las características encontradas pertenece al régimen de Mott tridimensional. Si bien esto es coherente con una muy baja concentración de defectos, implicaría que la probabilidad de túnel perpendicular a las cadenas es importante o al menos no despreciable para este sistema.

Los resultados de susceptibilidad magnética evidencian que a alta temperatura las dos muestras, CVO y CYVO, presentan igual comportamiento. Esto es consistente con cadenas de Haldane de espín 1. En este tipo de ordenamiento las vacancias no tienen influencia debido a las cortas longitudes de correlación. Para bajas temperaturas existe una clara diferencias entre los comportamientos de ambas muestras. El CVO presenta orden AFM de largo alcance con claros efectos de anisotropía y poca frustración. Por otro lado, en la muestra dopada las vacancias cambian el entorno magnético generando momentos magnéticos espontáneos (responsable del comportamiento de Exchange Bias). Estos cambios rompen el orden magnético de largo alcance y suprimen la fase AFM en el CYVO.

Una concentración de 0.9 % de vacancias en sistemas 3D no tendría mayor efecto, sin embargo a nivel unidimensional evidencia los efectos de fluctuaciones cuánticas que hace que las fases ordenadas en baja dimensión sean susceptibles frente a cualquier perturbación. Esta probablemente sea razón de los resultados contradictorios encontrados previamente para el mismo sistema. Es posible que la falta de orden de largo alcance observado por algunos autores y la variabilidad en las temperaturas de transición se deba a una mínima presencia de impurezas que no fueron consideradas.

En la mayoría de estudios en el área de la física de materiales no se realizan análisis profundos sobre el efecto de las vacancias. Los resultados de esta tesis evidencian su importancia dentro de la estructura, y cómo afectan las propiedades eléctricas y magnéticas de un sistema de baja dimensionalidad.

ANEXO

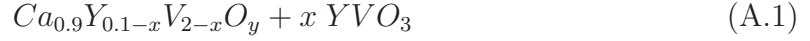
Apéndice A

Cálculo de la concentración de vacancias

De acuerdo al análisis de Difracción de Rayos X realizado en la sección 3.1 se ha encontrado que el sistema dopado, $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), presenta una impureza de YVO_3 (YVO). Los análisis de las distancias vanadio-oxígeno, vanadio-vanadio, la valencia de enlace y el EPR presentados en el capítulo de resultados no demuestran la presencia de V^{2+} en la muestra dopada. Por tanto, para la formación de YVO, átomos de vanadio e itrio han abandonado la estructura principal del CVO dejando la valencia del vanadio en $3+$ y creando vacancias para conservar la neutralidad de carga.

Entonces el dopaje de Y en el CVO generó en realidad la coexistencia de los

siguientes compuestos:



Donde x es la cantidad de V e Y que sale de la estructura principal, y y la cantidad de oxígeno. Para establecer una relación entre x y y se utiliza la información de las valencias ($Ca_{0.9}^{2+}Y_{0.1-x}^{3+}V_{2-x}^{3+}O_y^{2-}$), donde por la neutralidad de carga se llega a $y = 4.05 - 3x$.

En el análisis de Rietveld (ver sección 3.1) se determinó que la fracción en masa f de impureza (YVO) presente en la muestra dopada es 1.27%. Planteando las masas del CYVO y del YVO se puede plantear una expresión para f que nos permite encontrar el valor de x .

$$m_{CYVO} = 0.9 * m_{Ca} + (0.1 - x) * m_Y + (2 - x) * m_V + (4.05 - 3x) * m_O$$

$$m_{YVO} = x * m_Y + x * m_V + 3x * m_O$$

$$f = f_{YVO} = \frac{m_{YVO}}{m_{YVO} + m_{CYVO}} = 0.887x \quad (\text{A.2})$$

De donde el valor de $x = 0.0143$.

Para determinar la cantidad efectiva de Vanadio e Itrio presente en el CYVO, se reescribe la ecuación A.1 para completar los 4 oxígenos en la estructura.

$$\frac{4.05 - 3x}{4} \left[Ca_{\frac{3.6}{4.05-3x}} Y_{\frac{0.4-4x}{4.05-3x}} V_{\frac{8-4x}{4.05-3x}} O_4 \right] \quad (\text{A.3})$$

Con esto, las cantidades formadas son:

- Cantidad de Calcio 0.898
- Cantidad de Itrio 0.086
- Cantidad de Vanadio 1.982

De aquí, la cantidad de vacancias presentes en el CYVO es de aproximadamente 0.9% ($\frac{2-1.982}{2}$). Este resultado significa que existe en promedio 1 vacancia cada 111 vanadios, o lo que es lo mismo, 1 vacancia cada 56 peldaños.

Bibliografía

- [1] Bednorz J.G. and Muller K.A. A Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Z. Physik, B, Condensed Matter*, 64:189–193, 1986.
- [2] Jin S., Tiefel TH., McCormack M., Fastnacht RA, Ramesh R., and Chen. LH. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, 5157:413–415, 1994.
- [3] Verwey E.J.W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, 144:327, 1939.
- [4] Mott N.F. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis, 1990.
- [5] Rao R. and Raveau B. *Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*. John Willey and Sons, 2nd. edition, 1998.
- [6] Oshikiri M., Boero M., Ye J., Zou Z., and Kido G. Electronic structures of promising photocatalysts in InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) and BiVO_4 for water decomposition in the visible wavelength region. *Journal of Chemical Physics*, 117:7313–7318, 2002.
- [7] Idota Y. European Patent No. 0567149, 1993.
- [8] Whittingham M., Chen R, Chirayil T, and Zavalij P. Cathode Materials For Advanced Batteries in Exploratory Research and Development of Batteries for Electric and Hybrid Vehicles. *Electrochemical Society Proc.*, pages 76–85, 1996.
- [9] Ueda Y. Vanadium Family as Spin Gap Systems. *Chem. Matter*, 10:2653–2664, 1998.
- [10] Niazi A., Budko S.L., Schlagel D.L., Yan J.Q., Lograsso T.A., Kreyssing A., Das S., Nandi S., Goldman A.I., Honecker A., McCallum R.W., Reehuis M., Pieper

- O., Lake B., and Johnston D.C. Single crystal crystallography magnetic susceptibility, heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic $S=1$ chain compound CaV_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 79(104432), 2009.
- [11] Sakurai H. 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), 2008.
- [12] *Low Dimensional Systems, Interactions and Transport Properties*. Springer, brandes tobias edition, 1999.
- [13] Diwu H. and Arda B. Quantum Dot Lasers. *ECE 580 Term Project*, 2009.
- [14] Kizek R. Drbohlavova J., Adam V. and Hubalek J. Quantum Dots Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009.
- [15] Hill P.M., Peiser H.S., and Rait J.R. The Crystal Structure of Calcium Ferrite and β Calcium Chromite. *Acta Cryst.*, 9(981), 1956.
- [16] Decker B.F. and Kasper J.S. The Structure of Calcium Ferrite. *Acta Cryst.*, 10(332), 1957.
- [17] Hastings J.M., Corliss L.M., Kunnmann W., and La Placa S. Magnetic Structure of Calcium Vanadite. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:1089–1092, 1967.
- [18] Kikuchi H., Chiba M., and Kubo T. Possible gapless chiral phase in a frustrated $S=1$ 1D antiferromagnet, CaV_2O_4 . *Can. J. Phys*, 79:1551–1555, 2001.
- [19] Fukushima H., Kikuchi H., Chiba M., Fuji Y., Yamamoto Y., and Hori H. NMR Evidence of a Gapless Chiral Phase in the $S = 1$ Zigzag Antiferromagnet CaV_2O_4 . *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 145(72), 2002.
- [20] Niazi A. Yan Q. Schlagel D.L. Lograsso A. Zong X., Suh B.J. and Johnston D.C. ^{17}O and ^{51}V NMR for the zigzag spin-1 chain compound CaV_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 77.
- [21] Yamaura K., Arai M., Sato A., Karki A., Young D., Movshovich R., Okamoto S., Mandrus D., and Takayama-Muromachi E. NaV_2O_4 : A Quasi-1D Metallic Antiferromagnet with Half-Metallic Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 99(196601), 2007.
- [22] Takeda H., Itoh M., and Sakurai H. Local Magnetic Properties of $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_4$ with Double Chain Investigated by ^{51}V NMR. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(012200), 2010.

- [23] *Vanadium Chemistry*. Wiley, 2008.
- [24] Buschow K.J.J and de Boer F.R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [25] Wells A.F. *Química inorgánica estructural*. Editorial Reverté, 1978.
- [26] Zavalij P.Y. and Whittingham M.S. Structural Chemistry of Vanadium Oxides with Open Frameworks. *Acta Crystallographica B*, 55:627–663, 1999.
- [27] Boudin S., Guesdon A., Leclaire A., and Borel M. Review on vanadium phosphates with mono and divalent metallic cations: syntheses, structural relationships and classification, properties. *International Journal of Inorganic Materials*, 2:561–579, 2000.
- [28] Schindler M., Hawthorne F.C., and Baur W.H. Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of (VO_n) Polyhedra. *Chemistry of Materials*, 12:1248–1259, 2000.
- [29] Kittel C. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. United States of America, 1968.
- [30] Fitts D. *Quantum Mechanics: As Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [31] Blundell S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2007.
- [32] Ebbing D. and Gammon S. *General Chemistry*. Brooks Cole, Cengage Learning, 2007.
- [33] Mansuripur M. *The physical principles of magneto-optical recording*. Cambridge University Press, 1998. ISBN 0 521 63418 0.
- [34] Levich B.G. and Levich V.G. *Mecánica cuántica*. Editorial Reverté, 2003.
- [35] *Física del Estado Sólido*. Bibfismat, 1985.
- [36] Postnikov A.V. Electron Theory of Molecular Magnets. *F4*, 2005.
- [37] Lifshin E. *X ray characterization of materials*. WILEY VCH, República Federal de Alemania, 1999.
- [38] John Roger Wormald. *Métodos de difracción*. Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1979.

-
- [39] Young A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 2002.
- [40] Bermúdez Polonio J. *Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones*. Ed. Pirámide, 1981.
- [41] Wilson A.J. *Elements of X-Ray Crystallography*. Addison Wesley, 1970.
- [42] Esteve Cano V. *El Método de Rietveld*. Universitat Jaume I, 2006.
- [43] Petrick Casagrande S. and Castillo Blanco R. Método de Rietveld Para el Estudio de Estructuras Cristalinas. *SN*, 2004.
- [44] Pecharsky V. and Zavalij P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2009.
- [45] Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192:55, 1993.
- [46] Rodríguez-Carvajal. FullProf Suite, 2006.
- [47] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [48] Rodríguez Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, p. 127, 1990. Toulouse, France.
- [49] Roisnel T. and Rodríguez Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, pages 118–123, 2000. Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
- [50] Noguchi M., Nakazawa A., Oka S., Arima T., Wakabayashi Y., Nakao H., and Murakami Y. Synchrotron x ray diffraction study of orbital ordering in YVO_3 . *Phys. Rev. B*, 62(14), 2000.
- [51] Rogers D.B., Ferretti A, Ridgley D.H., Arnett R.J., and Goodenough J.B. Single Crystal Growth and Properties of the Perovskites LaVO_3 and YVO_3 . *J. Appl. Phys.*, 37(1431), 1966.
- [52] Florian Gebhard. *The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods*. Springer, 2000.

-
- [53] Kawano H., Yoshizawa H., and Ueda Y. Magnetic Structure in a Mott-insulator YVO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 1994.
- [54] Chapon L. and Rodríguez-Carvajal J. *FULLPROF STUDIO*.
- [55] Pieper O. *Neutron Scattering Investigations of Zero and One Dimensional Quantum Magnets*. PhD thesis, Universidad de Berlín, 1979.
- [56] K. Yamaura, M. Arai, A. Sato, A. B. Karki, D. P. Young, R. Movshovich, S. Okamoto, D. Mandrus, and E. Takayama-Muromachi. NaV_2O_4 : A Quasi-1D Metallic Antiferromagnet with Half-Metallic Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 99:196601, 2007.
- [57] Dagotto E. Experiments on Ladders Reveal a Complex Interplay Between a Spin-gapped Normal State and Superconductivity. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1525, 1999.
- [58] Veciana J. and Arcon D. π - *Electron Magnetism: From Molecules to Magnetic Materials*. Springer, 2001.
- [59] Pieper O., Lake B., Daoud-Aldine A., Reehuis M., Prokes K., Klemke B., Kiefer K., Yan J.Q., Niazi A., Johnston D.C., and Honecker A. Magnetic structure and interactions in the quasi-one-dimensional antiferromagnet CaV_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 79(180409), 2009.
- [60] Fogler M.M, Teber S., and Shklovskii B.I. Variable Range Hopping in Quasi One Dimensional Electron Crystal. *Phys. Rev. B*, 69(035413), 2004.
- [61] Muhammad Sahimi. *Heterogeneous Materials: Linear Transport and Optical Properties*. Springer, 2003.
- [62] Sergei Baranovski. *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*. John Wiley & Sons, 2006.
- [63] Efros A.L. and Shklovskii B.I. Coloumb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys.*, C8(L49), 1975.
- [64] Larkin A.I. and Lee P.A. Tunneling of solitons and charge-density waves through impurities. *Phys. Rev. B*, 17(1596), 1978.
- [65] I. D. Brown and D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B*, 41:244–247, 1985.

-
- [66] Brustolon M. and Giamello G. *Electron Paramagnetic Resonance: a Practitioners Toolkit*. Wiley, 2009.
- [67] White R.M. *Quantum Theory of Magnetism*. McGraw Hill, New York, 1970.
- [68] Muller K.A., Aguilar M., Berlinger W., and Blazey K. V^{2+} in $SrTiO_3$: an extreme double acceptor. *J. Phys. Condens. Matter*, 2:2735–2741, 1990.
- [69] Christmann P., Meyer B.K., Kreissl J., Schwarz R., and Benz W. Vanadium in CdTe: An Electron-paramagnetic-resonance Study. *Phys. Rev. B*, 53(7), 1996.
- [70] Ajiro Y., Asano T., Masui F., Mekata M., Aruga H., Goto T., and Kikuchi H. Remarkable difference in the effects of nonmagnetic impurities on the Haldane and spin Peierls systems. *Phys. Rev. B*, 51(14), 1995.
- [71] Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge, 2011.
- [72] Zorko A., Arcon D., Lappas A., and Jaglicic Z. Magnetic versus non-magnetic doping effects in the Haldane chain compound $PbNi_2V_2O_8$. *New J. Phys*, 8(60), 2006.
- [73] S. Eggert and I. Affleck. Impurities in $S = 1/2$ Heisenberg Antiferromagnetic Chains: Consequences for Neutron Scattering and Knight Shift. *Phys. Rev. Lett.*, 75:934–937, 1995.
- [74] N. Bulut, D. Hone, D. J. Scalapino, and E. Y. Loh. Static vacancies on a 2D Heisenberg spin-1/2 antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2192–2195, 1989.
- [75] G. Martins, M. Laukamp, J. Riera, and E. Dagotto. Local Enhancement of Antiferromagnetic Correlations by Nonmagnetic Impurities. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3563–3566, 1997.
- [76] Bishta V, Rajeeva P., and Banerjee Sangam. Anomalous Magnetic Behavior of CuO Nanoparticles. *Preprint submitted to Elsevier*, 2010.
- [77] Meiklejohn W.H. and Bean C.P. New magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.*, 102(1413), 1956.
- [78] M. Kiwi. Exchange Bias Theory: a Review. *eprint arXiv:cond-mat 0107097*, 2001.
- [79] Meiklejohn W.H. Exchange Anisotropy A Review. *J. Appl. Phys*, 33(1328), 1962.

-
- [80] March N.H., Lambin P., and Herman F. Cooperative magnetic properties in single and two phase 3d metallic alloys relevant to exchange and magnetocrystalline anisotropy. *J.Magn. Mater.*, 44(1), 1980.
- [81] Nogués J. and Schuller I.K. Exchange Bias. *J. Magn. Mat.*, 192(203), 2000.
- [82] Berkowitz A.E. and Takano K. Exchange anisotropy a review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200:552–570, 1999.
- [83] Dobrynin A. and Prozorov R. Characteristic temperatures of exchange biased systems.
- [84] Zhao J., Hu J., and Chen G. Temperature dependence of exchange Bias and Coercitivity in Ferromagnetic Layer Coupled with Polycrystalline Antiferromagnetic Layer. *Commun. Theor. Phys.*, 41:623–628, 2004.
- [85] Niebieskikwiat D. and Salamon M.B. Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. *Phys. Rev. B*, 72(174422), 2005.

Indice de tablas

1.1. Momento magnético efectivo calculado y medido para los estados base de los iones V^{+2} y V^{+3} [29, 31]	14
2.1. Cuantificación EDAX ZAF para el CaV_2O_4	30
2.2. Cuantificación EDAX ZAF para el $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$	30
3.1. Parámetros de red a temperatura ambiente de los compuestos CaV_2O_4 y $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$. χ^2 y R_{wp} demuestran la calidad del ajuste. Entre paréntesis se encuentra el error en la última cifra.	44
3.2. Distancia entre los vanadios que conforman los compuestos CaV_2O_4 y $Ca_{0.9}Y_{0.1}V_2O_4$. Entre paréntesis se indica el error en las últimas cifras .	48
3.3. Distancias V-O en el octaedro VO_6 que rodean a los vanadios V_1 y V_2 del CVO y del CYVO	49
3.4. Parámetros de distorsión para el CVO y el CYVO	51
3.5. Densidad de estados y exponente β para la expresión de la conductividad de VRH	64

3.6. Valencia de enlace para los vanadios dentro de octaedro de oxígenos en el CVO y el CYVO	68
---	----

Índice de figuras

1.1. Estructura del CaV_2O_4 vista a lo largo del eje c donde se aprecian los vanadios en medio de los octaedros de VO_6 ligeramente distorsionados que se unen compartiendo filos y esquinas para formar cadenas en zigzag [10]	4
1.2. Frustración geométrica en un arreglo antiferromagnético de espines en una estructura triangular	5
1.3. Aplicación de las reglas de Hund para encontrar el estado base del Vanadio $3+$ en estado libre, sin interacciones externas.	9
1.4. Octaedro regular: poliedro de coordinación para el V^{2+} , V^{3+} y V^{4+}	10
1.5. Poliedro de coordinación para el V^{4+}	10
1.6. Orbitales $3d$ con simetría e_g	12
1.7. Orbitales $3d$ con simetría t_{2g}	12
1.8. Campo Cristalino en un ambiente octaédrico [31]. Δ_{CC} representa el gap de campo cristalino	13

1.9. Efecto Jahn Teller y Campo Cristalino. Desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales $3d$ debido al campo cristalino y al efecto Jahn Teller	15
1.10. Energía en función de la distorsión Q para un octaedro de oxígenos[31].	17
1.11. Efecto de Campo Cristalino y Efecto Jahn Teller en el átomo de vanadio V^{3+} en el CaV_2O_4	18
1.12. Orbitales moleculares con enlace “antibonding” de mayor energía y enlace “bonding” de menor energía y que genera interacción antiferromagnética	21
1.13. Representación esquemática de intercambio directo: los iones magnéticos interactúan por el solapamiento de las funciones de onda de los electrones en átomos vecinos.	22
1.14. Superintercambio en el MnO que genera un acoplamiento antiferromagnético. (a) Estado base del MnO . (b) y (c) Los momentos se acoplan a través de los espines del oxígeno y pueden generar estados excitados. . .	23
1.15. Intercambio indirecto en metales, los momentos magnéticos se acoplan por medio de los electrones de conducción. Un momento magnético localizado polariza los electrones de conducción que a su vez interactúan con otros electrones y transmiten la información a distancia.	24
2.1. Microscopía electrónica de barrido del compuesto CaV_2O_4 . Se observa una muestra porosa cuyos granos tienen tamaños entre 3 y 5 μm	27

2.2. Microscopía electrónica de barrido del compuesto $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$. La muestra tiene alta porosidad con granos de tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$	27
2.3. Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)	28
2.4. Resultado de Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDS) del compuesto CaV_2O_4	29
2.5. Resultado de Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDS) del compuesto $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$	29
2.6. Esquema del Difractómetro de Rayos X con geometría tipo Bragg-Brentano	31
2.7. Ley de Bragg: Los rayos x difractados generan interferencia constructiva cuando la diferencia entre sus caminos ópticos difiere por un número entero de longitudes de onda λ	32
2.8. Funciones perfil normalizadas centradas en 50° [43]	35
2.9. Esquema de medición de resistividad	40
3.1. Difractograma del CaV_2O_4 ajustado por el método de Rietveld. Los círculos rojos muestran los datos medidos y la línea negra el ajuste teórico resultante. Las barras verdes corresponden a las reflexiones de Bragg, y la línea azul, desplazada para mayor claridad, representa la diferencia entre valores teóricos y medidos.	43

3.2. Difractograma del $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ ajustado por el método de Rietveld. Los círculos rojos muestran los datos medidos y la línea negra el ajuste teórico resultante. Las barras verdes corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg calculadas por el programa con el modelo estructural de partida que incluye dos fases. En azul se presenta la diferencia entre valores teóricos y medidos.	45
3.3. Comparación de los difractogramas obtenidos para el CaV_2O_4 (CVO), en negro, y el $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ (CYVO), en rojo, para el intervalo entre 32 y 37 grados. En azul se presenta un pico de impureza correspondiente a YVO_3 (YVO)	46
3.4. Estructura del CaV_2O_4 (CVO) donde se destacan las cadenas en zig-zag formadas por los vanadios. Se ha representado al Vanadio con verde, al Oxígeno con azul y al Calcio con rojo.	47
3.5. Distancias entre Vanadios	48
3.6. Distancias V-O en el octaedro VO_6 que rodea al Vanadio V_1 en el CVO	50
3.7. Orbital d_{xy} (azul) totalmente lleno y los orbitales d_{xz} y d_{yz} (celeste) parcialmente llenos.	52
3.8. Esquema de sistemas de baja dimensión: (a) cadena unidimensional, (b) cadena en zigzag y (c) escalera.	52
3.9. Cambio de fase estructural que sufre el CaV_2O_4 al pasar por la temperatura de transición T_S , donde el sistema pasa de una fase ortorrómbica Pnam a una fase monoclinica con grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Abajo se muestran los cambios en la ocupación electrónica de los orbitales t_{2g}	54

3.10. Resistividad vs. temperatura para el CVO y el CYVO. Las líneas muestran el ajuste con $\beta=0.73$ para el CYVO y con $\beta=0.284$ para el CVO.	55
3.11. Coeficiente de Regresión vs. β de los ajustes $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right) = A + \frac{B}{T^\beta}$	56
3.12. $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $1/T^\beta$ para el CVO y el CYVO	57
3.13. Esquema de Variable Range Hopping (VRH)	59
3.14. Gráfica cualitativa del exponente $y(r) = \frac{r}{a} + \frac{1}{k_B T} \left[\frac{\mu+1}{g_o \alpha_d r^d} \right]^{\frac{1}{\mu+1}}$ que se debe minimizar para maximizar la probabilidad de salto ($P \propto e^{-y(r)}$) en el mecanismo de VRH. El valor R que minimiza la función es $R \propto \left(\frac{1}{T}\right)^{\frac{\mu+1}{d+\mu+1}}$	61
3.15. Densidad de Estados para los regímenes de Mott (a) y Efros-Shklovskii (b) donde se presenta el gap de Coulomb U_C	63
3.16. Logaritmo de la resistividad con función de la distancia media entre impurezas para sistemas unidimensionales reproducido de Fogler <i>et al</i> [60].	64
3.17. Efecto Zeeman	69
3.18. EPR para la muestra CVO a diferentes temperaturas. En cada curva se indica el campo de resonancia H_o y el valor de g al que corresponde según la ecuación 3.9	70
3.19. Estructura hiperfina del vanadio en el CVO a 127K.	71
3.20. Espectro de EPR para la muestra CYVO a diferentes temperaturas. A 127K la línea superpuesta muestra la resonancia del V^{3+}	72

3.21. Susceptibilidad magnética versus temperatura de los sistemas CaV_2O_4 y $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_4$ bajo un campo de 50 Oe y siguiendo los procesos de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC). Recuadro: Cociente M_{FC}/M_{ZFC} vs. temperatura para las dos muestras.	75
3.22. En alta temperatura, el sistema se comporta como dos cadenas lineales de espín débilmente acopladas, con el orbital d_{xy} (azul) totalmente lleno y los orbitales d_{xz} y d_{yz} (celeste) parcialmente llenos.	77
3.23. (a) A baja temperatura, el sistema se convierte en una escalera de espín con dos orbitales llenos y uno vacío. (b) Los espines se alinean antiferromagnéticamente dentro de la escalera de espín	81
3.24. Influencia de la vacancia dentro de la escalera de espín	82
3.25. Magnetización (M) versus campo magnético aplicado (H) a una temperatura de 10K para el CVO y el CYVO siguiendo los procesos de FC y ZFC.	83
3.26. Ciclo de histéresis para el CVO y CYVO utilizando procesos de FC (con un campo de 50kOe) y ZFC bajo una temperatura de 10K.	84

- 3.27. Esquema de la configuración de momentos magnéticos durante el proceso de Exchange Bias, el cual se genera cuando un sistema con una interfase FM/AFM se enfría abajo de la temperatura de Néel bajo la influencia de un campo magnético. En (a) debido a la interacción en la interfase, los momentos magnéticos de la fase AFM cerca de la interfase se alínean paralelos a los espines FM. Cuando el campo se aplica en la dirección opuesta (b), los espines FM empiezan a rotar pero levemente. Un gran campo magnético se requiere para rotar completamente todos los espines FM (c). Cuando el campo magnético retorna a su dirección original (d) la interacción interfacial ayuda a los espines FM a reorientarse en la dirección original de enfriamiento, por lo que la rotación ocurre más fácilmente. 87
- 3.28. Magnetización (M) versus campo magnético aplicado (H) a 55K para el CYVO medida en el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) montado en el equipo VersaLab de Quantum Design disponible en la Universidad San Francisco de Quito. 90
- 3.29. Dependencia de M_E con la temperatura para el CYVO. Estos datos se obtuvieron al enfriar la muestra desde 325K a 50K con un campo aplicado de 30kOe. 90