



UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Influencia de la calidad de muestra en las propiedades físicas de  
la escalera de espín 1 antiferromagnética  $\text{CaV}_2\text{O}_4$

Stefan Hiller Hernández

Darío Niebieskikwiat, Ph.D., Director de Tesis

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

Quito, mayo de 2015

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

## HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Influencia de la calidad de muestra en las propiedades físicas de la escalera  
de espín 1 antiferromagnética  $\text{CaV}_2\text{O}_4$

**Stefan Hiller Hernández**

Darío Niebieskikwiat, Ph.D. ....

Director de Tesis

Director del Departamento de Física

Javier Torres, Ph.D. ....

Miembro del Comité de Tesis

César Zambrano, Ph.D. ....

Miembro del Comité de Tesis

Decano de la Escuela de Ciencias

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, mayo de 2015

## © DERECHOS DE AUTOR

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

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

-----

Nombre: Stefan Hiller Hernández

C.I.: 171353208-1

Fecha: mayo de 2015

## AGRADECIMIENTOS

*Agradezco a mi familia y especialmente mis padres por apoyarme para estudiar esta carrera, a la Universidad por haberme dado esta gran oportunidad y a todos los profesores y mentores que despertaron mi interés a lo largo de este tiempo.*

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo a cada persona que me acompañó en alguna etapa de este período.*

## Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de muestras de  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . Este compuesto presenta cadenas unidimensionales de vanadio, con una escalera de espín  $S=1$  antiferromagnética (AFM) en su estado fundamental. Debido a esta característica unidimensional, se espera que las propiedades físicas del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  sean muy sensibles a impurezas, defectos y desorden en general. Se prepararon muestras mediante diferentes métodos y condiciones (reacción de estado sólido y vías químicas húmedas), mostrando la influencia de la calidad de la muestra y protocolo de preparación en las propiedades físicas de este material. Se realizaron mediciones de rayos X con el fin de determinar la presencia de impurezas que pudieran introducir desorden químico o estructural. Se encontró que los defectos en el  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  introducen correlaciones ferromagnéticas locales que generan exchange bias. También se encontró que el transporte eléctrico se puede describir satisfactoriamente con el modelo de Variable Range Hopping (VRH), con un exponente característico para cada muestra determinado por la densidad de defectos en las cadenas de vanadio. Se destaca que la vía de descomposición de nitratos produce muestras con una mayor temperatura de orden y mejor calidad en general.

## Abstract

In this work we study the magnetic and transport properties of different  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  samples. This compound presents one-dimensional (1D) V chains, with an antiferromagnetic (AFM)  $S=1$  spin-ladder ground state. Due to this 1D characteristic, it is expected that the physical properties of  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  are very sensitive to impurities, defects, and disorder in general. Samples were prepared by different methods and conditions (solid state reaction and wet chemical routes), showing the influence of sample quality and preparation protocol on the physical properties of this material. X-ray diffraction was performed in order to determine the presence of impurities that could introduce chemical or structural disorder. It was found that defects in  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  induce local ferromagnetic correlations that generate exchange bias. Additionally, it was found that electrical transport can be satisfactorily described by the Variable Range Hopping (VRH) model with a characteristic exponent for each sample given by the density of defects in the V chain. It is remarkable that the nitrate decomposition route produces a higher order temperature and better quality samples.

# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Resumen</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Abstract</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1. Introducción</b>  | <b>10</b> |
| 1.1. Motivación . . . . .   | 10        |
| 1.2. Estructura del $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . . . . .                                  | 10        |
| 1.3. Estructura electrónica, orbitales, campo cristalino y efecto Jahn-Teller . . . . . | 11        |
| 1.3.1. Interacciones magnéticas . . . . .   | 13        |
| <b>2. Detalles Experimentales</b>   | <b>15</b> |
| 2.1. Preparación y caracterización de muestras . . . . .                                | 15        |
| 2.2. Difracción de Rayos X . . . . .  | 17        |
| 2.3. Mediciones Magnéticas . . . . .  | 18        |
| 2.4. Mediciones Eléctricas . . . . .  | 19        |
| <b>3. Resultados: Propiedades físicas vs. calidad de muestra</b>                        | <b>21</b> |
| 3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .                                 | 21        |
| 3.2. Difracción de Rayos X . . . . .  | 22        |
| 3.3. Propiedades Magnéticas . . . . .   | 27        |
| 3.3.1. Magnetización vs. Temperatura . . . . .  | 27        |
| 3.3.2. Temperaturas de Transición . . . . .   | 29        |
| 3.3.3. Magnetización vs. Campo Magnético . . . . .                                      | 32        |
| 3.3.4. Exchange Bias . . . . .  | 36        |
| 3.3.5. Vacancias de Vanadio . . . . .   | 38        |
| 3.4. Transporte Eléctrico . . . . .   | 41        |
| <b>4. Conclusiones</b>  | <b>46</b> |
| <b>Referencias</b>  | <b>47</b> |

# 1. Introducción

## 1.1. Motivación

Los compuestos con metales de transición son de gran relevancia en la actualidad debido a que presentan características interesantes como: la superconductividad de alta temperatura crítica, la magnetoresistencia colosal, transiciones metal-aislante, transporte eléctrico dependiente de espín entre otros. Muchos de estos compuestos tienen estructura tipo perovskitas o espinelas, que se destacan por presentar octaedros de oxígenos con metales de transición en el centro.

Entre estos materiales se encuentran las espinelas de vanadio  $AV_2O_4$ , donde A es un metal de transición como Zn o Mn, las cuales han sido bien estudiadas [1].

Existe un grupo de compuestos con esta misma composición que forman escaleras de vanadio, este corresponde a los compuestos isomórficos a la Ferrita de Calcio ( $CaFe_2O_4$ ), como el  $NaV_2O_4$  y el  $CaV_2O_4$ , con grupo espacial ortorrómbico  $Pbnm$ . Estos compuestos forman parte de una familia compleja de materiales de baja dimensionalidad, que presentan una fuerte interacción espín-espín [2], frustración magnética [3], correlación electrónica de baja dimensionalidad [4], entre otras propiedades.

El dopaje  $(Na,Ca)V_2O_4$  ha sido estudiado por varios autores [2, 4, 5], donde se recalca que a pesar de tener la misma estructura, el  $NaV_2O_4$  es metálico mientras que el  $CaV_2O_4$  (CVO) es aislante [2], aunque ambos presentan ordenamiento antiferromagnético pero a diferentes temperaturas [4].

Específicamente el CVO ha sido poco estudiado. Existen investigaciones de otros autores quienes no concuerdan en algunas propiedades, como acerca de la existencia de un *gap* de espín [3, 4, 6], los valores de la susceptibilidad, o inclusive la existencia o no de una transición de fases a un estado antiferromagnético (AFM) a bajas temperaturas [6, 7]. Por esta razón, el estudio de este material individualmente y la comprensión de los efectos de la calidad de muestra son de gran interés, como ya lo mencionó Sakurai [4] al encontrar resultados disímiles.

Por consiguiente, el propósito de esta investigación es mostrar la influencia que tiene la calidad de muestra sobre las propiedades físicas de este compuesto. En nuestro caso, este tema surgió ya que Silvana Guitarra, Myron Salamon y Darío Niebieskikwiat, autores colaboradores, realizaron previamente investigaciones con este material dopándolo con diferentes elementos como Y, Fe, Ga, y Cr. Como parte de estos proyectos se prepararon varias muestras de  $CaV_2O_4$ , por lo que al haber realizado estudios previos notaron que las propiedades físicas de este compuesto cambiaban de muestra en muestra. Cabe recalcar que se contaba con 5 muestras preparadas por medio de distintos métodos y protocolos, siendo esta la principal motivación para realizar este trabajo.

## 1.2. Estructura del $CaV_2O_4$

Este compuesto presenta una estructura tipo ferrita de Calcio  $CaFe_2O_4$  [8]. Posee dos fases estructurales, una ortorrómbica, con grupo espacial  $Pbnm$  [7], y otra monoclinica con un án-

gulo  $<90^\circ$ ,  $\alpha = 89,3^\circ$  [9]. Esto corresponde a una pequeña distorsión, pero tiene implicaciones relevantes en las propiedades magnéticas del sistema, como se explica más adelante. La fase ortorrómbica se encuentra a temperaturas mayores a  $T_S \sim 140\text{K}$  [7], donde ocurre la transición de fases estructural. Mientras que la fase monoclinica corresponde a temperaturas menores que  $T_S$ .

Se ordena formando octaedros de oxígeno  $\text{O}^{2-}$ , con un vanadio en el centro. Estos octaedros se unen en pares que comparten aristas y forman cadenas dobles, que se prolongan a través del eje  $c$  como se muestra en la figura 1.1. De esta forma crean túneles entre las cadenas, donde se ubican los átomos de calcio. Estas cadenas de octaedros forman escaleras de vanadios, las cuales son de gran importancia al analizar las propiedades magnéticas del sistema como se explica más adelante, ya que forman escaleras en forma de zig-zag.

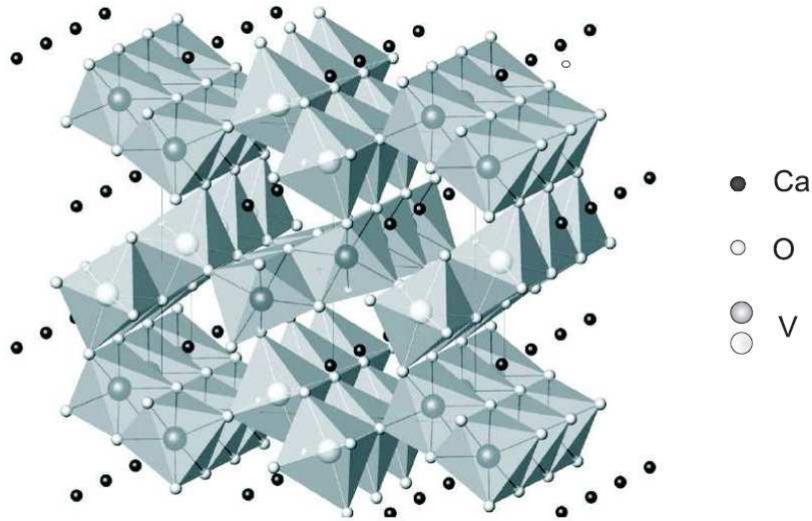


Figura 1.1: Estructura cristalina del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  [9]

### 1.3. Estructura electrónica, orbitales, campo cristalino y efecto Jahn-Teller

La configuración electrónica del átomo libre de vanadio es  $[\text{Ar}]3d^34s^2$ . Éste tiene 4 estados de oxidación principales:  $2+$ ,  $3+$ ,  $4+$  y  $5+$ . En el caso de la estructura de  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ , su estado de oxidación es  $3+$ , donde libera 3 electrones, de los cuales salen primeros los dos de la capa  $4s$  y después uno de la capa  $3d$  debido a que los orbitales  $s$  son grandes.

Para entender cómo se acomodan estos electrones en los orbitales  $d$  es necesario primero entender su origen. Existen cinco orbitales  $d$ , los cuales se presentan en la siguiente figura y se subdividen en las siguientes clases que comparten simetrías:

- Clase  $t_{2g}$ :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$
- Clase  $e_g$ :  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$

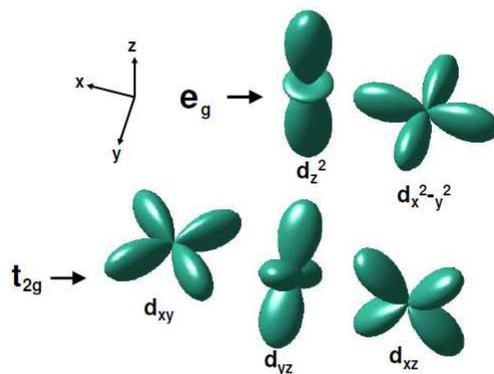


Figura 1.2: Formas de las clases de orbitales  $d$  [7]

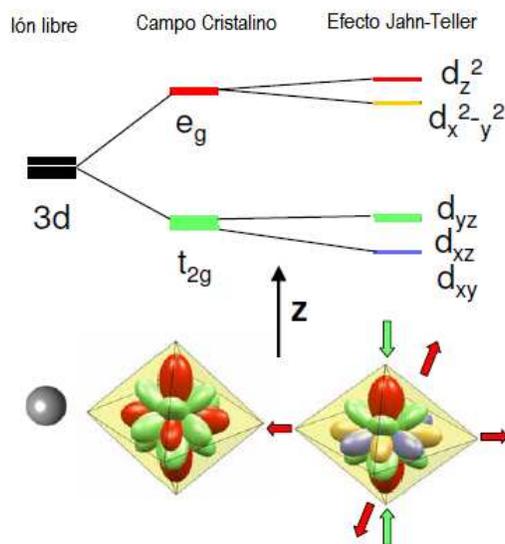


Figura 1.3: Orbitales  $d$  dentro de un octaedro y representación del efecto de campo cristalino en la degeneración de estados [7]

En ausencia de interacciones, todos estos orbitales tiene la misma energía (están degenerados). Cuando se coloca al vanadio dentro de un octaedro de iones de oxígeno  $O^{2-}$ , las energías de estos orbitales se desdoblán (se rompe la degeneración). Debido a la fuerte interacción Coulombiana con los iones de oxígeno, los electrones en algunos orbitales sienten mayor repulsión que otros, debido a su distribución espacial dentro del octaedro, lo que se conoce como campo cristalino. Como se puede ver en la figura 1.3, el orbital  $d_{z^2}$  apunta directamente hacia los oxígenos apicales del octaedro, por lo cual tendrá una mayor energía de ocupación. Por esta razón, los orbitales  $t_{2g}$ , los cuales apuntan hacia las aristas del octaedro, tienen una menor energía de ocupación que

los orbitales  $e_g$  que apuntan hacia los vértices del octaedro. Debido a esto, los dos electrones de la capa  $3d$  del vanadio  $V^{3+}$  ocupan los orbitales  $t_{2g}$ .

Es importante destacar que en este caso del vanadio dentro del octaedro de oxígeno ya no se cumple la regla de Hund para determinar el momento angular orbital  $L$ . Esto ocurre debido al denominado *quenching* orbital, o congelamiento del momento angular, donde el momento angular se anula ( $L = 0$ ), dejando así únicamente la contribución de espín  $J = S$ . Esto se ha demostrado experimentalmente y es de gran relevancia al considerar las interacciones de momentos magnéticos.

Finalmente, se debe considerar también el efecto Jahn-Teller, donde al ocurrir una distorsión estructural del sistema (compresión o elongación), aparece una energía elástica asociada. La energía efectiva del sistema debería aumentar debido a la distorsión, pero si los orbitales no están llenos, estos pueden ganar o perder energía. Por lo tanto, tomando en cuenta ambos efectos el sistema completo puede disminuir su energía total. De esta forma se rompe la degeneración entre los orbitales  $t_{2g}$ , resultando en el orbital  $d_{xy}$  con menor energía que los orbitales  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ . Esto es lo que ocurre en los octaedros del  $CaV_2O_4$ , donde se da una compresión en el eje  $z$  como indica la figura 1.3, causando que un electrón ocupe el orbital  $d_{xy}$  y el otro electrón ocupe parcialmente los orbitales  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ , de mayor energía.

### 1.3.1. Interacciones magnéticas

Cada átomo de vanadio tiene dos electrones en su capa  $3d$ , los cuales se encuentran en diferentes orbitales, maximizando el espín ( $S = 1$ ), según las reglas de Hund. Dado que el momento angular es nulo (debido al campo cristalino), el momento angular total de cada átomo de  $V^{3+}$  es  $S=1$ .

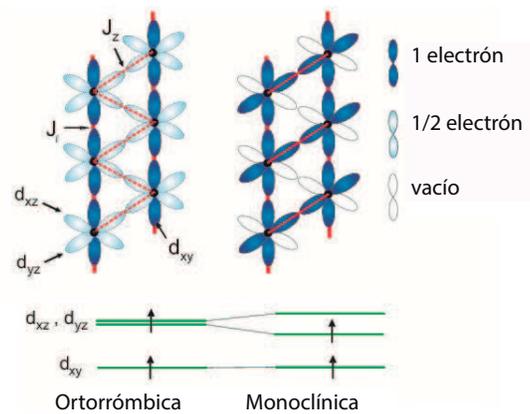


Figura 1.4: Estructura ortorrómbica y monoclinica en el CVO [10]

La forma como interactúan los espines de diferentes vanadios es mediante intercambio directo entre primeros vecinos, debido a que la estructura de escalera y su configuración espacial, obliga

a que los orbitales  $t_{2g}$  se apunten entre si. Ésta interacción es de carácter antiferromagnético (AFM), es decir que del punto de vista energético favorece que los espines de átomos vecinos se ordenen antiparalelamente. Una explicación más detallada se puede encontrar en el modelo de Hubbard [11].

Cada espín interactúa con sus 3 o 4 vecinos más cercanos, dos en la misma cadena mediante una constante de interacción  $J_l$  y otro en la otra cadena de la escalera con constante  $J_z$ , como se muestra en la figura 1.4.

Para temperaturas por encima de  $T_S \sim 140K$  el CVO se encuentra en la fase ortorrómbica. El orbital  $d_{xy}$  tiene una menor energía y es ocupado por un electrón, mientras que los orbitales  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  comparten un electrón, es decir medio electrón ocupa cada orbital, al ser estados degenerados. Por esta razón, la constante de intercambio  $J_z$  entre vanadios de diferentes cadenas es mucho menor que  $J_l$  (entre vanadios de las mismas cadenas) ya que depende proporcionalmente de la ocupación de los orbitales, así que la interacción entre cadenas es débil. Debido a esto, el magnetismo se da principalmente por cadenas, llamadas cadenas de Haldane [12].

Además, en este caso ocurre frustración geométrica en el sistema debido a que ya no se pueden cumplir interacciones AFM entre todos los átomos de vanadio con sus vecinos más cercanos [1]. Como se observa en la figura 1.4, en la fase ortorrómbica cada vanadio interactúa con dos vanadios de la otra cadena, por esto podrá tener una interacción AFM con uno de ellos, pero con el otro no, dando como resultado una frustración (aunque pequeña porque  $J_z \ll J_l$ ).

En cambio, la distorsión monoclinica por debajo de  $T_s$  rompe la degeneración entre los orbitales  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ , dejando a uno de estos ocupado por un electrón y al otro vacío. En esta fase ya no hay frustración porque sólo hay intercambio con uno de los vecinos de la otra cadena, a través de una peldaño, formando así escaleras de espín. Incluso existen autores como Pieper *et al.* [7] y Niazi *et al.* [9] quienes efectivamente encontraron una fase AFM con una temperatura de transición  $T_N \sim 54 - 78K$ .

## 2. Detalles Experimentales

### 2.1. Preparación y caracterización de muestras

En el presente trabajo se estudiaron cinco muestras de  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  elaboradas por diferentes métodos. A estas muestras se las etiquetó con los siguientes nombres: A, A-rec, B, B-rec y C, los cuales se mantienen como convención y además representan el orden de calidad, empezando desde la más baja hasta la más alta. Todas las muestras fueron elaboradas en diferentes condiciones, y por eso existe una diferencia en la calidad de cada una.

La muestra C fue la primera elaborada en el año 2009 por Alberto Caneiro, colaborador del Centro Atómico Bariloche (Argentina) con el fin de realizar un estudio sobre los efectos al dopar este compuesto con Y [10].

Más adelante, en el año 2012, las muestras A y A-rec fueron elaboradas por Darío Niebieskikwiat en la Universidad de Texas en Dallas, gracias a la colaboración con Myron B. Salamon para investigar el dopaje con Fe y Ga.

Finalmente, las muestras B y B-rec fueron elaboradas por Darío Niebieskikwiat en el Centro Atómico Bariloche gracias a la colaboración con el mismo durante el año 2013, para investigar el dopaje con Cr.

A continuación se describe el proceso de preparación de cada muestra, indicando qué factores influyen en su calidad.

#### Muestra A

Esta muestra se elaboró por el método de reacción de estado sólido y se utilizaron los reactivos  $\text{CaCO}_3$  (99.997% de pureza) del proveedor Alfa Aesar y  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.995% de pureza) de MV Laboratories. Cantidades estequiométricas de estos compuestos se mezclaron y se comprimieron en forma de pellets de 3/8 de pulgada de diámetro. Estos pellets se colocaron en un sobre de platino, y fueron puestos en un horno en atmósfera de aire por 20 horas a  $600^\circ\text{C}$ . Al realizar esta primera calcinación se obtuvo  $\text{CaV}_2\text{O}_6$ .

Para obtener  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ , se molió nuevamente la muestra y se la volvió a comprimir en forma de pellets. Seguido de esto, se colocó la muestra en el horno, en una atmósfera de 10% de  $\text{H}_2$  y 90% He (La presencia de  $\text{H}_2$  provocó la reducción de la muestra, cambiando el contenido de oxígeno de  $\text{O}_6$  a  $\text{O}_4$ ).

Debido a limitaciones del horno, el proceso de sinterización de la muestra se tuvo que separar en cuatro etapas. En cada una de estas se mantuvo la temperatura a  $1200^\circ\text{C}$  durante 2 h y después se debía disminuir a  $1100^\circ\text{C}$  durante 6 h, 3.5 h y 2 h, siendo estos los tiempos entre cada una de las 4 etapas respectivamente. Finalmente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante 8 horas para poder retirar la muestra de  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ .

## Muestra B

Se siguió un procedimiento similar al de la muestra A. Nuevamente se utilizó el método de reacción de estado sólido con reactivos:  $\text{CaCO}_3$  (99.9965 % de pureza) de Alfa Aesar y  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.995 % de pureza) del mismo proveedor.

El proceso de sinterización para esta muestra fue el siguiente: Se colocaron cantidades estequiométricas de los reactivos y se mezclaron en un crisol. Posteriormente, esta mezcla se colocó en el horno. El primer proceso de calcinación se realizó a 600 °C durante 20 horas seguidas en aire, obteniéndose  $\text{CaV}_2\text{O}_6$ . Nuevamente se mezcló en un mortero y se colocó a 630 °C durante 20 horas para que terminen de reaccionar todos los reactivos sobrantes.

Más adelante se volvió a mezclar la muestra y se comprimió en pellets a una presión de 850  $\text{kg}/\text{cm}^2$  para el tratamiento final. Después se colocó la muestra en el horno a 1200°C, durante 24 h en presencia de 10 %  $\text{H}_2$  y 90 % Ar para obtener finalmente  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ .

## Muestras A-rec y B-rec

Las muestras A-rec y B-rec son las mismas que las muestras A y B respectivamente, pero se les agregó lo siguiente (con el objetivo de mejorar la calidad): se molieron las muestras nuevamente y se las prensó en pellets a 850  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Tras esto, se las colocó en el horno a 1200°C durante 20h en presencia de 25 % de  $\text{H}_2$  y 75 % Ar. Se aplicó una atmósfera con mayor cantidad de  $\text{H}_2$  que al sintetizar (10 %), de manera de asegurarse que impurezas con alto contenido de oxígeno terminen de reaccionar.

## Muestra C

Esta muestra fue elaborada por un método totalmente diferente; el método de descomposición de nitratos. Este se conoce como una vía húmeda, la cual se caracteriza por brindar una mejor calidad de muestra por el alto grado de homogeneidad que brinda una mezcla líquida de reactivos disueltos.

Se utilizó como reactivos  $\text{CaCO}_3$  (99.9965 % de pureza) de Alfa Aesar y vanadio metálico, a diferencia de las otras cuatro muestras que utilizaron  $\text{V}_2\text{O}_5$  como reactivo que aporta con vanadio.

Se empezó disolviendo el  $\text{CaCO}_3$  en agua y ácido nítrico. El vanadio metálico se disolvió en otro recipiente utilizando las mismas sustancias. Al estar completamente disueltos se mezclaron y se colocaron en calor (hasta obtener una solución acuosa), con iones de Ca y V.

Después se agregó ácido cítrico y etilenglicol en la solución. Se secó la mezcla en una platina a una temperatura entre 150 y 180°C, evaporando los componentes líquidos. Se molió lo obtenido y se colocó en el horno en aire a 500°C durante 72 horas (un tiempo mayor que el de las muestras A y B), para obtener  $\text{CaV}_2\text{O}_6$ . Luego se volvió a colocar en el horno a 900°C durante 12 horas en presencia de 10 % de  $\text{H}_2$  y 90 % de Ar.

Finalmente, el polvo se prensó en pellets y se sinterizaron en el horno con atmósfera de  $\text{H}_2(10\%)/\text{Ar}$  a 1200°C durante 24 horas para obtener  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  [10].

## Resumen de preparaciones

En el cuadro 2.1 se resumen los procesos de preparación de cada muestra, de manera que se pueda comparar e inferir como influye en la calidad de muestra.

| Muestra | Reactivos   | Método    | Proceso  |
|---------|---|-----------|--|
| A       | CaCO <sub>3</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SSR       | 630°C, 20h, aire, +1200°C, <b>8h</b> : H <sub>2</sub> (10 %)/He  |
| A-rec   | CaCO <sub>3</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SSR       | Agrega molido +1200°C, 20h: H <sub>2</sub> (25 %)/Ar             |
| B       | CaCO <sub>3</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SSR       | 630°C, 20h, aire, +1200°C, <b>48h</b> : H <sub>2</sub> (10 %)/Ar |
| B-rec   | CaCO <sub>3</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SSR       | Agrega molido +1200°C, 20h: H <sub>2</sub> (25 %)/Ar             |
| C       | <b>CaCO<sub>3</sub> y vanadio metálico</b>        | <b>DN</b> | 500°C, <b>72h</b> , aire, +1200°C, 24h: H <sub>2</sub> (10 %)/Ar |

Cuadro 1: Tabla resumida de los detalles de preparación para cada muestra. SSR se refiere a reacción de estado sólido y DN se refiere a descomposición de nitratos.

En el cuadro se indican los detalles de preparación para cada muestra mostrando el orden de calidad que se presume que tienen las muestras.

Se espera que la muestra A sea la de menor calidad porque se calcinó durante únicamente 8h, mientras que las muestras B y C se calcinaron durante un tiempo mucho mayor. Al recocer las muestras A y B se espera que su calidad haya mejorado ya que se espera que las impurezas con oxígeno hayan terminado de reaccionar al aplicar una atmósfera mayor de H<sub>2</sub>(25 %)/Ar.

Finalmente, se espera que la muestra C sea la de mayor calidad, principalmente porque fue preparada mediante una vía húmeda, la cual se conoce que brinda un alto grado de homogeneidad al estar disueltos los reactivos. Además de esto, la primera calcinación se realizó durante 72h, un tiempo mucho mayor que las 20h utilizadas para las demás muestras.

## 2.2. Difracción de Rayos X

Las mediciones de rayos X fueron realizadas en el Centro Atómico Bariloche (Argentina) utilizando un difractómetro Philips PW 1700. Este difractómetro tiene un ánodo de cobre que emite radiación K<sub>α</sub> de longitud de onda  $\lambda = 1,542\text{Å}$ . Se realizaron difractogramas de polvo a temperatura ambiente, mediante difracción  $\theta$ - $2\theta$ , en el intervalo  $2\theta$  de 10° a 100° en pasos de 0,02°, promediando en un tiempo de 13s para obtener una alta cantidad de cuentas.

El análisis y refinamiento de los difractogramas se realizó utilizando el método de Rietveld por medio del software FullProf [13]. Con dicho software se ajustaron los difractogramas, tomando en cuenta que la estructura ortorrómbica del CVO tiene grupo espacial *Pbnm*. Se utilizó la función perfil Pseudo-Voigt, que corresponde a una combinación entre funciones de perfil Gaussiano y Lorentziano, apropiado para este tipo de muestras policristalinas de óxidos de metales de transición. Para cada muestra se realizó un refinamiento de manera separada, donde se ajustaron los siguientes parámetros en el siguiente orden:

- Factor de escala

- Punto cero del difractograma
- Background del difractograma
- Parámetros de red
- Parámetros de la función perfil: forma de pico y asimetrías
- Posiciones atómicas
- Factores de temperatura

A medida que se realizaba el refinamiento se observaba cómo mejoraba el ajuste de la curva y a la vez se cercioraba que el parámetro  $R_{wp}$  (weighted profile R-factor), indicador de la calidad del ajuste, disminuía en cada paso. Se realizaron estos ajustes hasta lograr reducir al mínimo el parámetro  $R_{wp}$ , lo que indica la mejor calidad de ajuste. Con los refinamientos Rietveld se obtuvo principalmente los parámetros de red y el coeficiente de regresión  $R_{wp}$  para cada muestra. Adicionalmente se obtuvieron los factores de escala, en el caso de las muestras con impurezas, de manera que se pueda estimar su concentración en la fase principal de CVO.

### 2.3. Mediciones Magnéticas

Las mediciones de magnetización se realizaron en el magnetómetro VSM (Vibrating Sample Magnetometer) del Laboratorio de Física del Estado Sólido de la Universidad San Francisco de Quito, donde el cabezal del VSM se acopla en un equipo VersaLab de la compañía Quantum Design. Este equipo cuenta con una bobina superconductor para campos magnéticos de hasta 30kOe y un control de temperatura entre 50 y 400 K. También se utilizó el magnetómetro SQUID del Centro Atómico Bariloche. El mismo cuenta con una bobina superconductor para campos magnéticos de hasta 50kOe y con control de temperatura entre 2.5 y 360K.

Para realizar las mediciones en el magnetómetro VSM se utilizaron dos procedimientos diferentes, según la conveniencia para cada muestra. En algunos casos se pegó la muestra en una paleta de cuarzo utilizando barniz criogénico GE 7031. En otros casos, se molió la muestra de manera que quedara un polvo fino y éste se introdujo en una cápsula no magnética de polipropileno. Se recurrió a este método porque en algunos casos la geometría de la pastilla no era conveniente, mientras que al convertirla en polvo se amolda a la forma cilíndrica de la cápsula.

En el caso de las mediciones en el magnetómetro SQUID, se colocó cada muestra dentro de un cilindro plástico largo no magnético, por lo cual no se requirió pegamento.

Las mediciones se realizaron utilizando los protocolos de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC). En el protocolo FC se enfría la muestra en presencia de un campo magnético aplicado y en el protocolo ZFC en ausencia de campo magnético.

Para obtener la magnetización por unidad de masa en todos los casos se pesaron las muestras con una precisión de 0.1mg o mejor, lo que en todos los casos representa una precisión de 0.2 % o mejor.

## Magnetización en función del campo magnético

Se realizaron tres mediciones  $M$  vs.  $H$  en el magnetómetro VSM para cada muestra, que correspondían a ciclos entre  $H = -30$  kOe y  $H = 30$  kOe a una temperatura de 50K. Las tres mediciones correspondieron a: ZFC, FC con un campo aplicado de enfriamiento  $H_{cooling} = -30$  kOe y FC  $H_{cooling} = 30$  kOe. En la sección de resultados (3) se explica la utilidad de estas mediciones.

## Magnetización en función de la temperatura

Para este tipo de mediciones se utilizaron los magnetómetros SQUID y VSM realizando dos tipos de medición para cada muestra, FC y ZFC, donde  $M$  vs.  $T$  se midió subiendo  $T$  luego de enfriar.

En el SQUID se realizaron mediciones en un rango de temperaturas entre 10 y 310 K en presencia de un campo magnético de 50 Oe. En el VSM se realizaron mediciones entre 50 y 320 K en presencia de un campo magnético de 50 y 100 Oe. En todas las curvas  $M$  vs.  $T$  con procesos FC, el campo de enfriamiento es igual al aplicado.

## 2.4. Mediciones Eléctricas

El método de medición utilizado fue a cuatro puntas, como muestra la figura 2.1. Este consiste en colocar cuatro contactos eléctricos sobre la muestra, de manera de hacer circular una corriente  $I$  entre los dos contactos externos y medir la caída de potencial  $V$  entre los dos contactos internos. De esta forma se puede obtener la resistencia  $R$  para cada muestra según la ley de Ohm  $R = \frac{V}{I}$ . Por lo cual, para preparar estas muestras, las pastillas fueron cortadas en barras rectangulares. Las dimensiones de las muestras estan en el cuadro 2.

| Muestra | l(mm) | w(mm) | t(mm) |
|---------|-------|-------|-------|
| A       | 2.4   | 1.76  | 0.98  |
| A-rec   | 3.1   | 1.44  | 0.88  |
| B       | 7.9   | 1.88  | 1.08  |
| B-rec   | 8.0   | 1.74  | 1.10  |
| C       | 5.5   | 1.08  | 0.90  |

Cuadro 2: Dimensiones de las muestras para las mediciones de transporte eléctrico

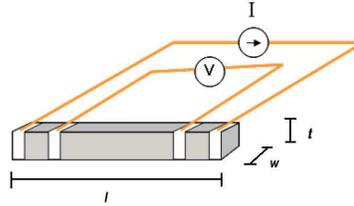


Figura 2.1: Esquema del método de medición de 4 puntas para obtener la resistencia eléctrica

Cabe recalcar que el largo real de cada muestra es en promedio 2mm más largo por cada lado, ya que en el cuadro se denota la distancia entre los terminales de voltaje.

El propósito de estas mediciones es obtener la resistividad  $\rho$  en función de la temperatura  $T$ . Así que se utiliza la ecuación de la resistencia de una barra rectangular,  $\rho = \frac{Rtw}{l}$ . Debido a que la resistencia varía con la temperatura, la resistividad también dependerá de este parámetro. No se tomó en cuenta la dilatación del material en función de la temperatura debido a que los cambios en sus dimensiones son despreciables respecto al cambio de la resistencia con la temperatura.

Para colocar los contactos eléctricos, estas barras fueron recubiertas parcialmente con máscaras de papel aluminio. Las muestras fueron colocadas en una evaporadora por “sputtering”, la cual depositó una capa delgada de Au-Pd en las zonas de contacto de la muestra como se indica en la figura 2.1. Luego se colocaron 4 cables a cada muestra utilizando pintura de plata y estos a su vez se conectaron al sistema de medición. Las muestras se adhirieron al portamuestras utilizando grasa Apiezon N, para obtener un buen acoplamiento térmico entre ambos componentes.

Las mediciones se realizaron en el equipo VersaLab ya mencionado, al cual se le incorporaron dos nanovoltímetros, Agilent 34420 y Keithley 2182A y una fuente de corriente de alta precisión Keithley 6221. Se aplicó una corriente continua de 100 nA y se midió la caída de voltaje entre los terminales adecuados.

Se realizaron mediciones de resistencia  $R$  en función de la temperatura  $T$  para todas las muestras, en un rango de temperaturas entre  $\sim 120$  y  $360$  K, donde el límite inferior está determinado por la máxima resistencia posible de medir ( $\sim 10^7 \Omega$ ), ya que las muestras son muy aislantes a bajas temperaturas.

### 3. Resultados: Propiedades físicas vs. calidad de muestra

#### 3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía SEM se basa en hacer incidir un haz de electrones con cierta energía ( $\sim 5\text{keV}$ ) sobre la muestra, de modo que se detectan los electrones secundarios (principalmente) y los retrodispersados en diferentes direcciones, así como la emisión de rayos X. De este modo se logra obtener información sobre la topografía y composición química del material.

Estas observaciones se realizaron en el microscopio SEM del Centro Atómico Bariloche. Al obtener las imágenes de SEM, se pudo destacar claramente el tamaño de los granos que se formaron, ya que todas las muestras son policristalinas. En el siguiente cuadro se resumen los diámetros promedio de granos para todas las muestras.

| Muestra | diámetro( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|---------------------------|
| A       | 0.5-1                     |
| A-rec   | 0.5-1                     |
| B       | 1-3                       |
| B-rec   | 1-3                       |
| C       | 1-4                       |

Cuadro 3: Diámetro promedio obtenido a partir de microscopía SEM para los granos de las muestras de CVO.

A continuación se presentan algunas de las imágenes obtenidas:

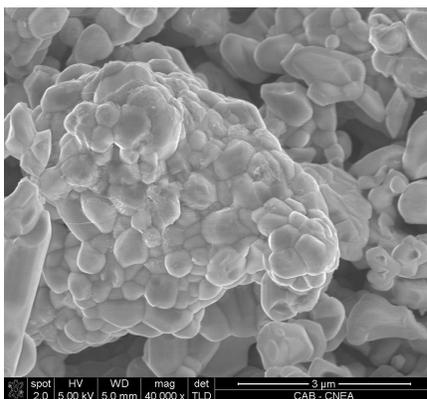


Figura 3.1: Imagen de SEM de la muestra A

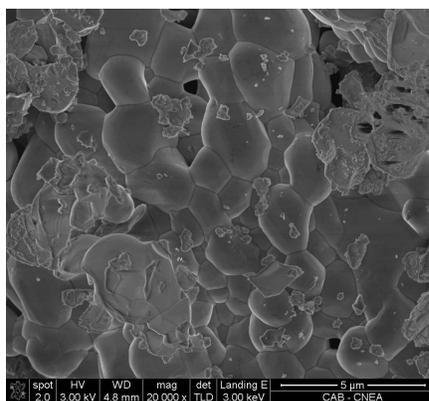


Figura 3.2: Imagen de SEM de la muestra B

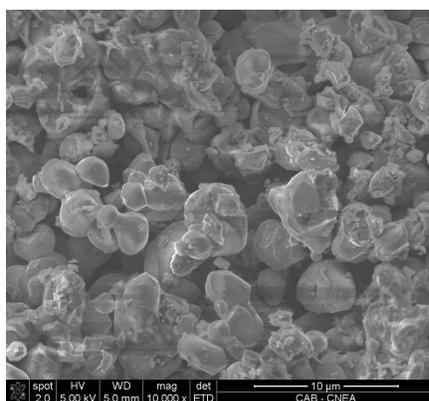


Figura 3.3: Imagen de SEM de la muestra C

Por lo general se espera que el tamaño de grano aumente cuando se ha sinterizado la muestra por un mayor tiempo y efectivamente se puede destacar que el tamaño de grano aumentó en el caso de las muestras con mayor tiempo de sinterización, que coinciden ser las de mejor calidad.

### 3.2. Difracción de Rayos X

Al inspeccionar el difractograma de la muestra A se detectó un pico en  $2\theta \sim 54^\circ$ , que corresponde a una impureza, como se muestra en la figura 3.4. Este pico no coincide con ningún pico de Bragg del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ , sino que corresponde a la reflexión (116) del  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Otros dos picos importantes del  $\text{V}_2\text{O}_3$  se encuentran en  $33.0^\circ$  y  $36.7^\circ$ , pero estos coinciden con picos de la fase CVO, por lo cual quedan ocultos y no pueden ser observados. Se realizaron refinamientos Rietveld de dos fases para cuantificar la concentración de esta impureza de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Debido a su mínima concentración, como se puede apreciar en el difractograma 3.4, y también a que varios de los picos principales de ambas fases coinciden, los refinamientos fueron bastante aproximados. A pesar de esto, en todos los refinamientos se cuantificó que la concentración de  $\text{V}_2\text{O}_3$  era menor al 1% de

toda la muestra. Si bien es poco, en la sección 3.3.5 discutiremos la relevancia que posee para las propiedades físicas del CVO.

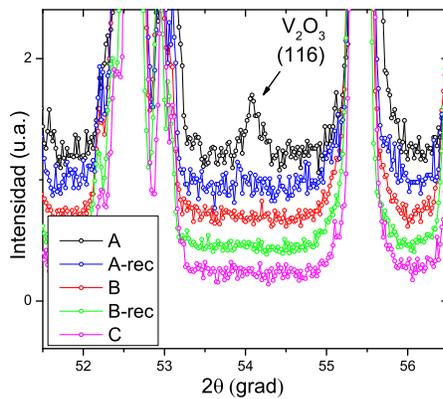


Figura 3.4: Pico de impureza de  $V_2O_3$  presente en la muestra A

En el caso de las otras cuatro muestras, no se encontró evidencia de presencia de impurezas. Por lo cual, con este primer análisis se puede determinar que la muestra A es la de menor calidad. Esto también implica que, como adelantamos en la sección 2.1, el proceso de recocido mejora la calidad de la muestra.

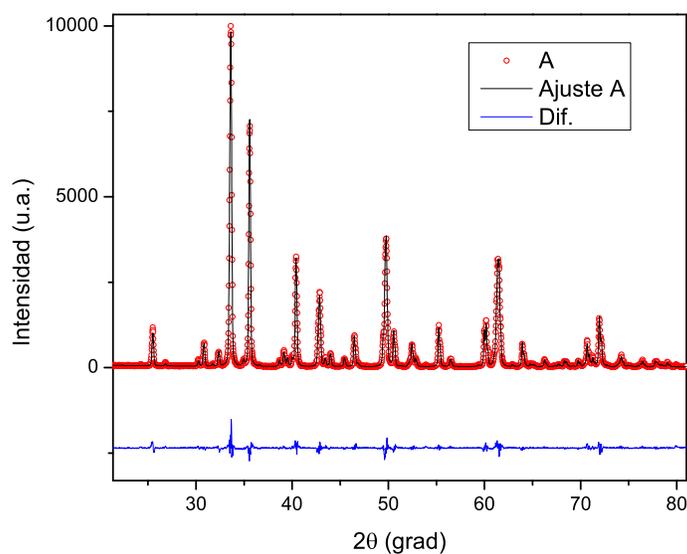


Figura 3.5: Curva original del difractograma de la muestra A (círculos), refinamiento Rietveld (línea negra) y diferencia entre el valor observado y el valor calculado por el refinamiento (línea azul).

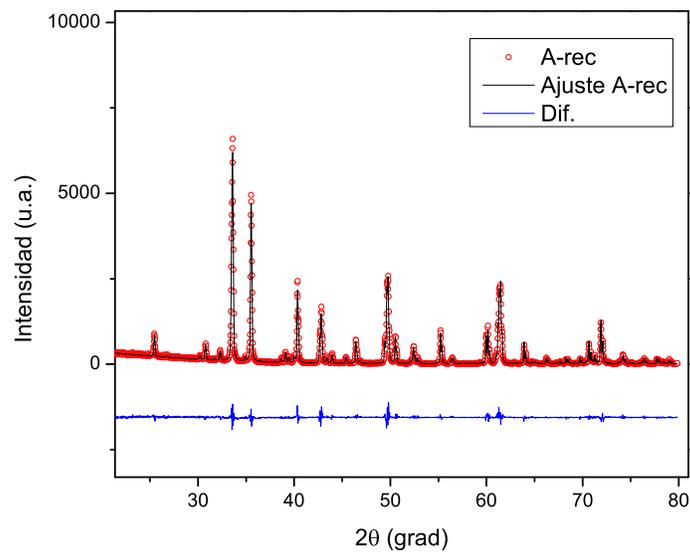


Figura 3.6: Curva original del difractograma de la muestra A-rec (círculos), refinamiento Rietveld (línea negra) y diferencia entre el valor observado y el valor calculado por el refinamiento (línea azul).

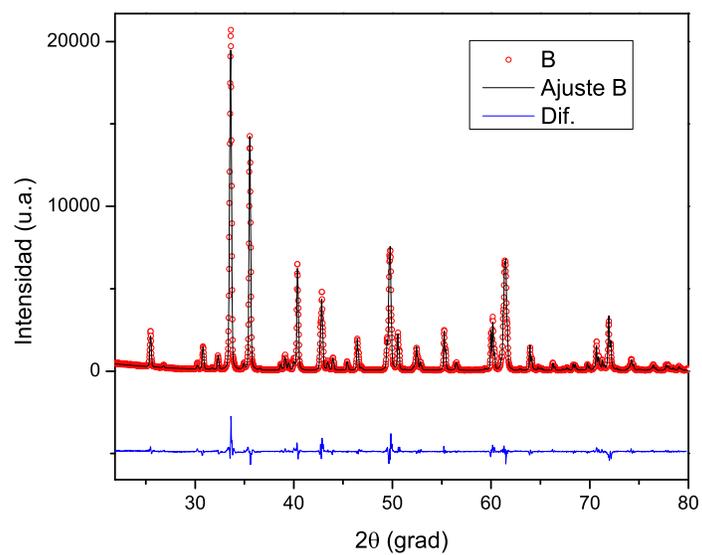


Figura 3.7: Curva original del difractograma de la muestra B (círculos), refinamiento Rietveld (línea negra) y diferencia entre el valor observado y el valor calculado por el refinamiento (línea azul).

Se realizaron refinamientos Rietveld de los difractogramas de rayos X para cada una de las muestras, a partir de los cuales se obtuvieron datos relevantes sobre cada una de ellas. Como se mencionó anteriormente en la sección 1.1, este material presenta estructura ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$ .

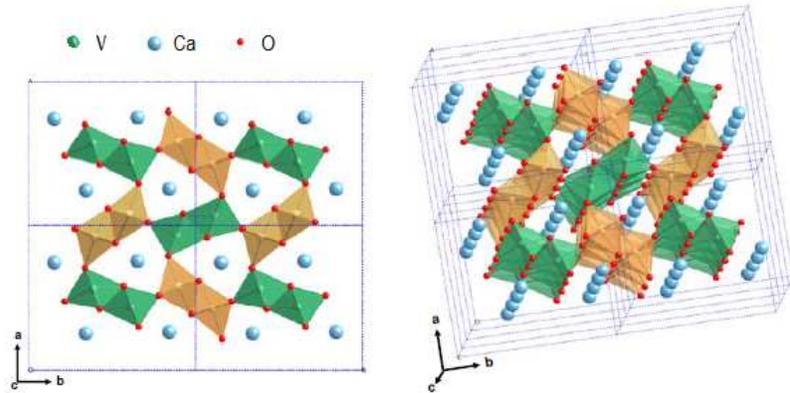


Figura 3.8: Estructura de la celda primitiva del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  destacando las direcciones de los parámetros de red. Los átomos azules corresponden a Ca, los rojos a O y los verdes o amarillos a V (cada celda primitiva contiene cuatro fórmulas unidad) [7]

A continuación se presenta un cuadro con los valores de  $R_{wp}$ , parámetros de red y volumen de celda primitiva obtenidos para cada muestra.

| Muestra         | A          | A-rec      | B          | B-rec      | C          |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $a(\text{Å})$   | 10.6872(2) | 10.6884(1) | 10.6834(3) | 10.6807(2) | 10.6843(1) |
| $b(\text{Å})$   | 9.2169(2)  | 9.2184(1)  | 9.2147(3)  | 9.2120(2)  | 9.2148(2)  |
| $c(\text{Å})$   | 3.0118(1)  | 3.0138(1)  | 3.0129(1)  | 3.0122(1)  | 3.0126(1)  |
| $V(\text{Å}^3)$ | 296.671(1) | 296.953(7) | 296.609(1) | 296.371(1) | 296.600(9) |
| $R_{wp}$        | 10.7       | 11.8       | 11.0       | 12.4       | 11.1       |

Cuadro 4: Parámetros obtenidos mediante los refinamientos Rietveld. V es el volumen de la celda primitiva ortorrómbica de grupo espacial  $Pbnm$  que contiene 4 fórmulas unidad.

Los valores del cuadro 4 muestran que se obtuvieron ajustes de buena calidad ya que el  $R_{wp}$  es menor a 12. Al comparar el  $R_{wp}$  de los ajustes, se puede notar que para la muestra B-rec éstos no fueron tan buenos como los que se obtuvieron para las demás muestras. A pesar de esto, se encontró que los parámetros de red no cambiaron sustancialmente entre muestra y muestra, lo que se evidencia en el volumen de celda primitiva obtenido, el cual difiere en menos del 0.3% entre cualquier par de muestras.

Adicionalmente se encontraron otros parámetros relevantes en la estructura como la distancia entre átomos de vanadio: a lo largo de las cadenas ( $d_1$ ), entre cadenas de la misma escalera ( $d_2$ )

y también entre vanadios de escaleras vecinas ( $d_3$ ). Estas se representan en la figura 3.9 y se resumen en el cuadro 5.

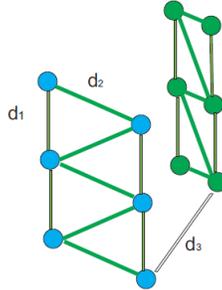


Figura 3.9: Distancias entre vanadios [10]

| Muestra         | A     | A-rec | B     | B-rec | C     |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d_1(\text{Å})$ | 3.012 | 3.014 | 3.013 | 3.012 | 3.013 |
| $d_2(\text{Å})$ | 3.071 | 3.075 | 3.074 | 3.078 | 3.077 |
| $d_3(\text{Å})$ | 3.644 | 3.643 | 3.635 | 3.633 | 3.646 |

Cuadro 5: Parámetros obtenidos mediante los refinamientos Rietveld.

En el cuadro 5 se puede observar que las distancias  $d_1$  coinciden con los parámetros de red  $c$  obtenidos (cuadro 4), ya que las cadenas de vanadio se prolongan a lo largo del eje  $c$ . Adicionalmente, la distancia  $d_2$  es muy similar a  $d_1$ , por lo cual se espera que las constantes de intercambio  $J_l$  y  $J_z$  sean del mismo orden si tienen la misma ocupación (fase monoclinica). Finalmente se puede apreciar que  $d_3$  es mayor a las otras dos distancias entre vanadios, por esta razón se espera que el intercambio y la interacción eléctrica entre escaleras sea apreciablemente menor. Es decir que se espera que el CVO sea un material altamente anisotrópico.

### 3.3. Propiedades Magnéticas

#### 3.3.1. Magnetización vs. Temperatura

Se realizaron las mediciones de magnetización en función de la temperatura en diferentes condiciones, con un campo aplicado de 50 Oe y 100 Oe en procesos de FC (enfriamiento con campo aplicado) y ZFC (enfriamiento sin campo aplicado). Para esto se enfrió la muestra desde temperatura ambiente hasta 50K en el VSM y 10K en el SQUID. Las mediciones se realizaron a partir de estas temperaturas, aumentando hasta los 310 y 320K respectivamente.

A partir de las mediciones de magnetización se obtuvo la susceptibilidad magnética molar  $\chi_{mol}$ , la cual se deriva de la susceptibilidad magnética.

$$\chi(T) = \frac{dM}{dH} \approx \frac{M}{H}$$

donde  $M$  es la magnetización por unidad de masa y  $H$  es un campo magnético pequeño, por esto se puede realizar la aproximación lineal.

Para obtener la susceptibilidad magnética molar se multiplica la susceptibilidad por la masa molar del compuesto  $m_m$ , que en el caso del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  es 205.958 g/mol. Por lo tanto,

$$\chi_{mol}(T) = \frac{M(T)}{H} \cdot m_m$$

En lo que continúa del trabajo se mantendrá como convención que al referirse a la susceptibilidad, se hace referencia a la susceptibilidad molar.

Se realizaron mediciones en SQUID con  $H = 50$  Oe en FC para todas las muestras para realizar una comparación, como muestra la figura 3.10.

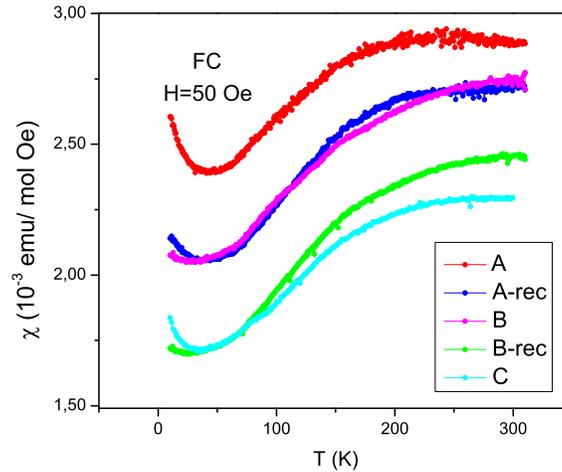


Figura 3.10: Comparación de la susceptibilidad de las muestras medidas en SQUID con  $H = 50$  Oe en un proceso FC

En estas mediciones se observó que la susceptibilidad de la muestra A disminuyó alrededor de un 10 % al ser recocida (muestra A-rec). De igual forma ocurrió con la muestra B, al ser recocida (B-rec) su susceptibilidad disminuyó aproximadamente un 15 %. La muestra C se destaca por tener la menor susceptibilidad. Estos resultados son congruentes con la hipótesis de la calidad de las muestras planteadas en la preparación. En el caso del  $\text{CaV}_2\text{O}_7$ , su característica antiferromagnética implica que la susceptibilidad debe ser muy pequeña a bajos campos, por lo cual, a medida que cada muestra presenta mayor magnetización significa que tiene una mayor cantidad de defectos. De hecho, en la figura 3.10 se observa para todas las muestras la misma forma cualitativa de  $\chi$  vs.  $T$ , pero con desplazamientos verticales que necesariamente indican diferentes cantidades de defectos en las muestras. Cabe recalcar que efectivamente se conserva el orden de calidad de muestras, destacando que la muestra C es la más limpia.

Comparando con los resultados de otros autores, la susceptibilidad máxima  $\chi_{max}$ , alrededor de los 300 K, en la muestra A es de  $2,9 \times 10^{-3} \text{emu/mol} \cdot \text{Oe}$ , mientras que Sakurai *et al.* [4] y Niazi *et al.* [9] obtuvieron valores cercanos a  $2,5 \times 10^{-3} \text{emu/mol} \cdot \text{Oe}$  a temperaturas similares. Pero para el caso de las muestras B-rec y C, la susceptibilidad presentó valores menores, cercanos a  $2,2 \times 10^{-3} \text{emu/mol} \cdot \text{Oe}$ . Esto representa que las muestras A, A-rec y B tienen una calidad menor a las muestras presentadas por otros autores, pero en el caso de las muestras B-rec y C es mejor.

También se recalca que en el caso de las muestra A, A-rec y C, a medida que se baja en temperatura ( $< 40\text{K}$ ), la susceptibilidad presenta un incremento. Esto es un comportamiento característico de los materiales paramagnéticos, lo cual se encuentra fuera del alcance de este trabajo pero es de importante interés para futuras investigaciones.

### 3.3.2. Temperaturas de Transición

El  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  presenta una transición a una fase antiferromagnética al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura crítica  $T_N$  [7, 9, 14]. Dado el carácter antiferromagnético es difícil obtener  $T_N$ , por lo que es necesario recurrir a métodos indirectos. Una de las formas es mediante mediciones  $M$  vs.  $T$  en procesos ZFC y FC (zero field cooling y field cooling). Al realizar el cociente de las mediciones FC/ZFC, la curva resultante muestra un quiebre relacionado a los efectos de anisotropía y la presencia de dominios magnéticos. De esta forma el quiebre se asocia a la transición de fases [7].

A continuación se presenta el gráfico de la muestra C comparando las mediciones FC y ZFC (figura 3.11). Ambas curvas presentan el mismo comportamiento a temperaturas altas, pero la magnetización a temperaturas bajas es menor en las mediciones de ZFC debido a procesos irreversibles que se relacionan con la fase magnética de la muestra.

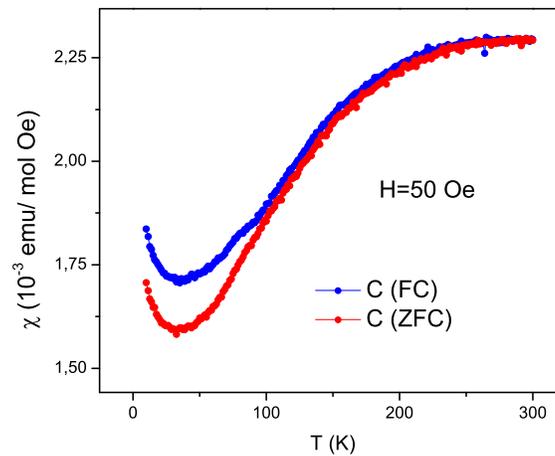


Figura 3.11: Susceptibilidad de la muestra C para procesos FC y ZFC a 50 Oe

Cabe mencionar que sólo se utilizaron los resultados obtenidos en el SQUID ya que se obtuvo una mejor resolución y una mayor calidad de mediciones comparado con el VSM, además de permitir medir desde temperaturas menores (10K en nuestro caso).

En la figura 3.12 se muestra  $M$  vs.  $T$  para las demás muestras que presentan un comportamiento similar debido a los procesos irreversibles. A partir de los  $M$  vs.  $T$  se obtuvo  $M_{FC}/M_{ZFC}$ , como se muestra en la figura 3.13, de donde se extrajeron los valores de  $T_N$ .

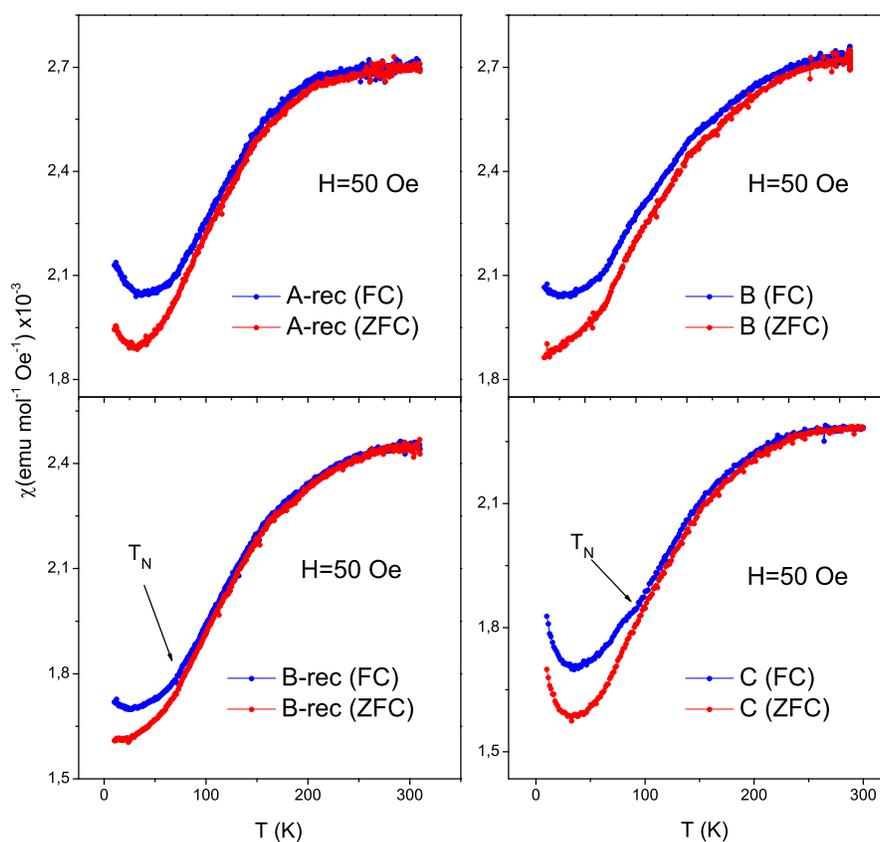


Figura 3.12: Susceptibilidad de las muestras A-rec, B, B-rec y C para procesos FC y ZFC a 50 Oe

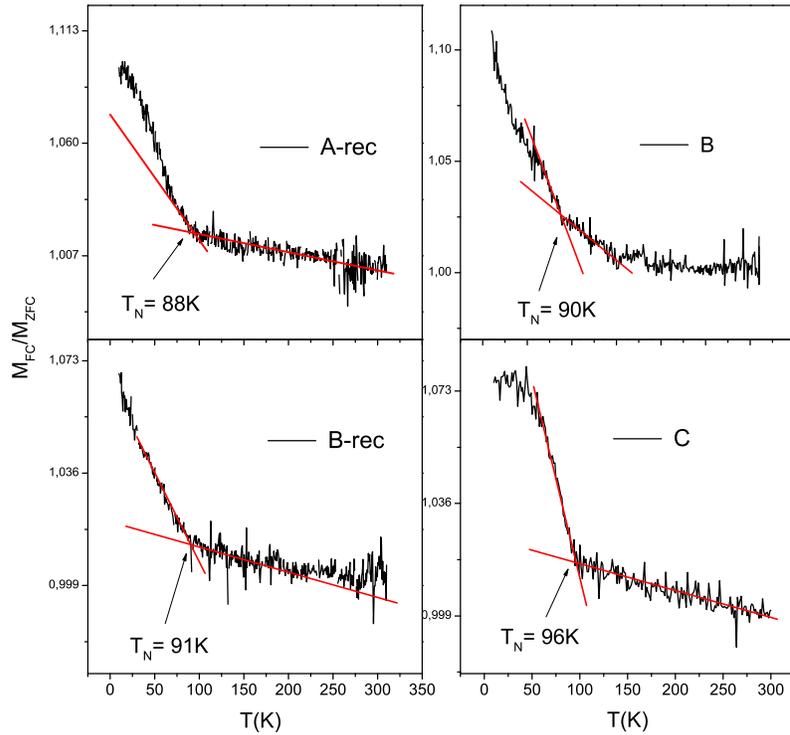


Figura 3.13: Cociente entre la magnetización FC y la magnetización ZFC ( $M_{FC}/M_{ZFC}$ ) para las muestras A-rec, B, B-rec y C. La flecha indica el quiebre en la temperatura de transición  $T_N$

| Muestra | $T_N$ [K] |
|---------|-----------|
| A       | -         |
| A-rec   | 88        |
| B       | 90        |
| B-rec   | 91        |
| C       | 96        |

Cuadro 6:  $T_N$  obtenida mediante el método de susceptibilidad para cada muestra

El cuadro 6 muestra los valores de  $T_N$  obtenidos para todas las muestras excepto la muestra A, para la cual no se pudo encontrar una  $T_N$ . Esto puede deberse a que la señal magnética está superpuesta con la contribución de gran cantidad de defectos (como vimos en  $M$  vs.  $T$ ) lo que ocultaría el quiebre, o bien podría ser que debido a la gran cantidad de impurezas no ocurra la transición de fases. En cualquier caso se puede relacionar directamente a la mala calidad de la muestra A.

Como se puede apreciar en el cuadro 6, nuevamente el orden de calidad propuesto en la preparación coincide con los resultados obtenidos, donde la temperatura de transición aumenta con una mejor calidad de muestra. Es clave recalcar que en el caso de la muestra C, el quiebre

en la curva es el que más claro se aprecia, además de que la temperatura crítica es claramente mayor a la de las demás muestras.

Por otro lado es importante comparar los valores de  $T_N$  obtenidos por otros autores utilizando el mismo compuesto. Niazi *et al.* utilizaron cuatro muestras, de las cuales una es policristal sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , al igual que las muestras de este trabajo, y las otras tres son monocristales (las muestras utilizadas por Pieper *et al.* son las mismas)[9, 7]. Utilizando un método parecido para determinar  $T_N$  a partir de la susceptibilidad, obtuvo un valor de  $T_N = 76\text{K}$  para el policristal. La  $T_N$  obtenida por Niazi para dos monocristales que fueron recocidos a  $1200^\circ\text{C}$  fue de 68 y 69K. Mientras que para el monocristal sin recocer obtuvo un valor de  $T_N = 51\text{K}$ . Es destacable que el policristal haya obtenido un valor de  $T_N$  mayor que el de los monocristales ya que el policristal es capaz de relajar tensiones en la estructura y eliminar defectos a través de bordes de grano, mientras que en el monocristal no. Además, estos resultados coinciden con las características propuestas sobre la preparación y la calidad de muestra, ya que como se ha encontrado en este trabajo, al recocer las muestras su calidad mejora. Esto se puede observar en las muestras de Niazi, quien obtuvo un valor de  $T_N$  mayor en el caso de las dos muestras recocidas comparadas con la que no lo fue. Comparando también con los resultados obtenidos por Sakurai, quien utilizó un monocristal recocido, encontramos que sus resultados fueron similares a los de Niazi, donde obtuvo un valor de  $T_N = 66\text{K}$  [4]. Finalmente es importante recalcar que la muestra C arrojó un valor de  $T_N = 96\text{K}$ , mucho mayor que los valores encontrados para otras muestras por otros autores, lo cual indica que el proceso de preparación utilizado (vía húmeda) brinda una gran calidad de muestra.

### 3.3.3. Magnetización vs. Campo Magnético

Debajo de  $T_N$  el  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  presenta orden antiferromagnético [7, 9, 15]. Por lo tanto, lo que se espera para  $M$  vs.  $H$  es una respuesta lineal, donde la pequeña pendiente corresponde a la susceptibilidad de la fase AFM. Sin embargo, en el caso de encontrarse impurezas es esperable encontrar otra señal magnética superpuesta [10, 16]. En nuestro caso, al remover la contribución lineal de la fase AFM encontramos una contribución no lineal casi imperceptible.

Para analizar estas contribuciones se debe entender primero el comportamiento de la fase antiferromagnética con el campo, ya que tiene una dependencia lineal. A campo cero los espines se encuentran antiparalelos a sus primeros vecinos, con los cuales tienen interacción antiferromagnética. Pero en general, al tratarse de un policristal, en este material no hay una dirección fácil, por lo cual este ordenamiento ocurre en pequeños cristales, orientados de manera aleatoria. Por esto, al aplicar un campo, se puede analizar desde el punto de vista más general donde la gran mayoría de cristales no están alineados con el campo. Típicamente  $2/3$  de los momentos magnéticos se alinean de manera perpendicular al campo y  $1/3$  se alinean paralelamente a éste [14]. De esta forma, al aumentar el campo los momentos tienden a seguir la dirección del campo forzosamente ya que no se encuentra en su dirección fácil, lo cual se muestra ilustrativamente en

la figura 3.14.

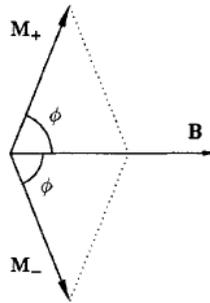


Figura 3.14: Espines con orden antiferromagnético con un campo aplicado perpendicularmente al eje fácil [14].

De esta forma, la magnetización de un material antiferromagnético se describe como [14] :

$$M_{AFM} = \chi_{AFM} H$$

dónde  $M_{AFM}$  es la magnetización,  $\chi_{AFM}$  es la susceptibilidad magnética de la fase AFM, (la cual depende de la temperatura) y  $H$  es el campo magnético aplicado. De hecho, las figuras 3.15(a) y 3.15(b) muestran esta dependencia lineal (en este caso mostramos solo los datos de las muestras A y A-rec).

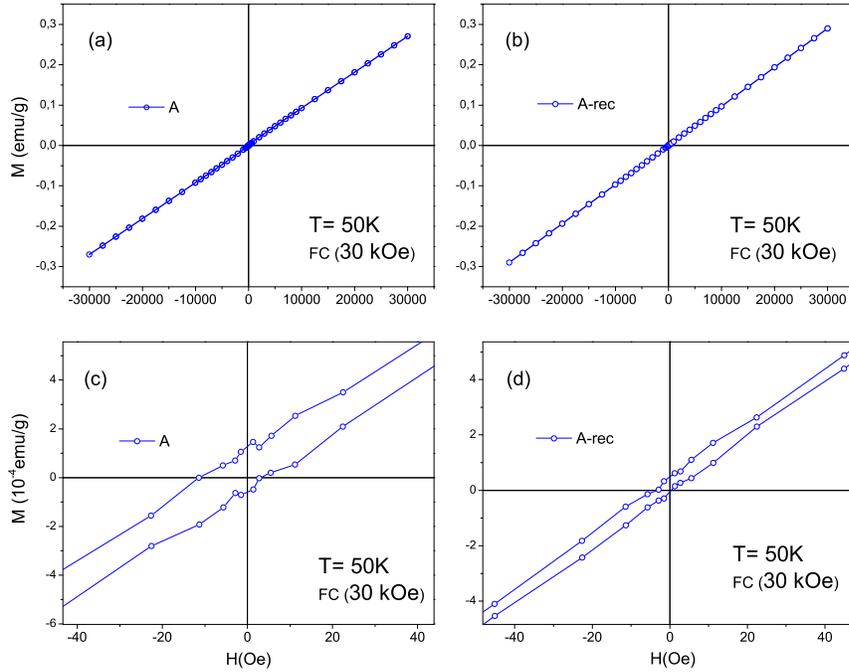


Figura 3.15: Magnetización en función del campo de las muestras A y A-rec con sus respectivas ampliaciones a campos bajos mostrando la histéresis a  $T = 50K$  ( $< T_N$ )

Sin embargo, al inspeccionar cuidadosamente estos datos notamos que hay otro tipo de contribuciones a la magnetización, probablemente debidas a impurezas. Esto se hace evidente al analizar una vista ampliada de los datos en la región a bajos campos (figuras 3.15(c) y 3.15(d)), donde se observa histéresis y pequeños desplazamientos de las curvas  $M$  vs.  $H$ . Para detectar y analizar estas pequeñas contribuciones no lineales, resulta útil restar de la magnetización total la componente lineal de la fase AFM, es decir,

$$M^* = M - \chi_{AFM}H$$

donde  $\chi_{AFM}$  se obtiene al realizar una ajuste lineal de las mediciones de  $M$  vs.  $H$  para campos altos, donde las contribuciones no lineales son imperceptibles al saturar. Para campos bajos ( $\lesssim 1000$  Oe) la componente no lineal es comparable con la antiferromagnética, por lo cual no existe un carácter lineal de la magnetización a estos campos.

La figura 3.16 muestra  $M^*$  vs.  $H$  para todas las muestras. Lo que encontramos es que todas las muestras presentan una pequeña componente ferromagnética (FM), que si bien era inicialmente imperceptible resulta ser bien clara. El hecho que el valor de la saturación de esta componente FM sea diferente para todas las muestras, y más aún, que cambie con los procesos de recocido, indica que puede descartarse un fenómeno intrínseco de la fase AFM del material, como por ejemplo un canteo de los espines. Por el contrario, indica una vez más que está relacionado a defectos en la

muestra. A partir de estas curvas, se obtuvo la magnetización de saturación ( $M_s$ ) para cada una de las muestras, como muestra el cuadro 7.

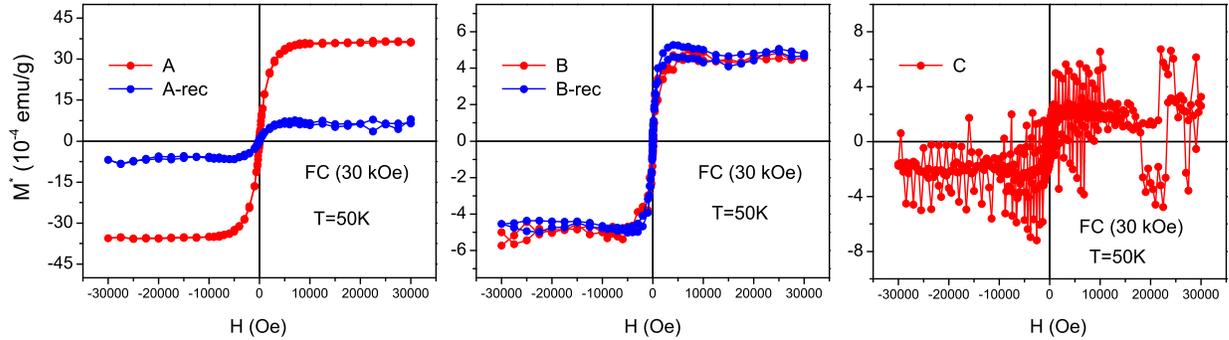


Figura 3.16:  $M^*$  vs.  $H$  para todas las muestras agrupando A y A-rec, B y B-rec

En el cuadro 7 es clara la correlación de  $M_s$  con la calidad de la muestra, por lo que concluimos que los defectos en  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  generan pequeños momentos magnéticos de carácter FM. Adicionalmente se destaca que la calidad de muestra mejoró al disminuir  $M_s$  casi en un orden de magnitud al recocer la muestra A. Recordando, la muestra A contiene impurezas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  que al recocer desaparecieron, por lo cual podemos asociar la desaparición de impurezas con la disminución de  $M_s$ .

| Muestra | $M_s$ [ $10^{-4}emu/g$ ] |
|---------|--------------------------|
| A       | 35                       |
| A-rec   | 6.5                      |
| B       | 4.5                      |
| B-rec   | 4.5                      |
| C       | 2                        |

Cuadro 7: Valores de saturación  $M_s$  para cada muestra

Para las muestras B y B-rec se encontró una componente ferromagnética con saturación de  $M_s \approx 4,5 \times 10^{-4}emu/g$  para ambas, como se presenta en la figura 3.16. En el caso de la muestra B, al recocerla no se encontró un cambio significativo en su magnetización por impurezas,  $M^*$ . Esto se debió probablemente a que la muestra B, como tal, ya era de buena calidad comparada con la muestra A, y no se encontraron otras fases como  $\text{V}_2\text{O}_3$  en los difractogramas de rayos X. Tal resultado se puede observar al comparar la magnetización de saturación de la muestra A con la muestra B que difieren en un orden de magnitud.

Para la muestra C, a pesar de que esta medición presenta bastante ruido, se encontró una  $M^*$  casi imperceptible con saturación  $M_s \sim 2 \times 10^{-4}emu/g$ , como se presenta en la figura 3.16. Este resultado es clave ya que la magnetización de saturación es aproximadamente la mitad de la que se obtuvo para las muestras preparadas por el método de reacción de estado sólido. Es decir, el

método de descomposición de nitratos deja claramente una menor cantidad de impurezas en la muestra, reiterando que la muestra C presenta la mejor calidad.

En cuanto a la presencia de ruido, este se debe a que la muestra presenta una  $M_s$  muy pequeña, y el equipo VSM donde se realizaron estas mediciones ya no es capaz de medir momentos magnéticos tan pequeños. Además, es importante aclarar que esta medición no se realizó con el mismo protocolo que todas las demás muestras ya que fue medida previamente, lo cual también pudo influir en la calidad de los resultados obtenidos.

Adicionalmente es posible notar que es muy difícil deshacerse de esta pequeña componente ferromagnética del orden de  $\sim 10^{-4} emu/g$  presente en este compuesto.

Finalmente, debido a que se desconoce el origen de esta componente FM intentaremos descifrarlo al estudiar los efectos de Exchange Bias de impurezas o defectos.

### 3.3.4. Exchange Bias

Al notar que existe una componente ferromagnética en el material, es necesario saber cómo se encuentra localizada dentro de la muestra. Existen dos opciones, que se encuentre en dominios grandes (como la superficie exterior de la muestra), o se encuentre en pequeños dominios que tienen una interacción importante con la matriz antiferromagnética. Para comprobar esto, se puede hacer uso del efecto exchange bias. El exchange bias, o anisotropía de intercambio, provoca un corrimiento de la curva de magnetización de un material ferromagnético cuando se encuentra en contacto con una fase AFM y el material es enfriado con un campo  $H$  aplicado. Efectivamente, al realizar este tipo de mediciones de magnetización en función del campo se encontró este corrimiento, como veremos más adelante.

El exchange bias ocurre cuando una fase ferromagnética y otra antiferromagnética coexisten dentro del material, de manera que haya una gran cantidad de superficie de interacción. En materiales artificiales, películas delgadas FM y AFM se fabrican unas sobre otras. También es posible que aparezca exchange bias cuando ocurre una coexistencia natural (o intrínseca) de ambas fases, como muestra la figura 3.17.

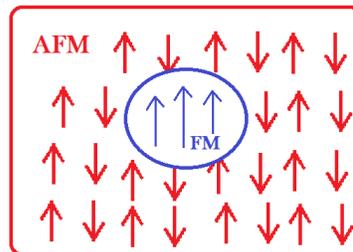


Figura 3.17: Representación gráfica de coexistencia de fases AFM y FM

En el caso de la coexistencia se forman “burbujas ferromagnéticas” dentro del material AFM creando una interfase en su exterior [16, 17]. En estas paredes, existe una interfase desordenada

que interactúa con la burbuja ferromagnética por interacción de intercambio. De esta forma, al aplicar un campo magnético externo y bajar la temperatura, un momento magnético pequeño en la interfase se congela en una dirección predeterminada, la que a su vez genera en la burbuja FM una anisotropía unidireccional. Por esta razón, cuando se desea invertir la magnetización de la burbuja existe un costo energético adicional al del acople Zeeman ( $\mu H$ ), ya que existe un término de intercambio entre la burbuja y la interfase. Esto se ve reflejado en el hecho de que se requiere un mayor campo magnético para invertir la magnetización de la burbuja (y menor para volver) ya que el efecto de esta anisotropía se puede ver como un campo magnético interno, llamado campo de Exchange Bias ( $H_E$ ). Por lo tanto las curvas  $M$  vs.  $H$  aparecen desplazadas por este campo, Precisamente éste es el efecto que observamos en nuestras muestras, como se puede observar en la figura 3.18.

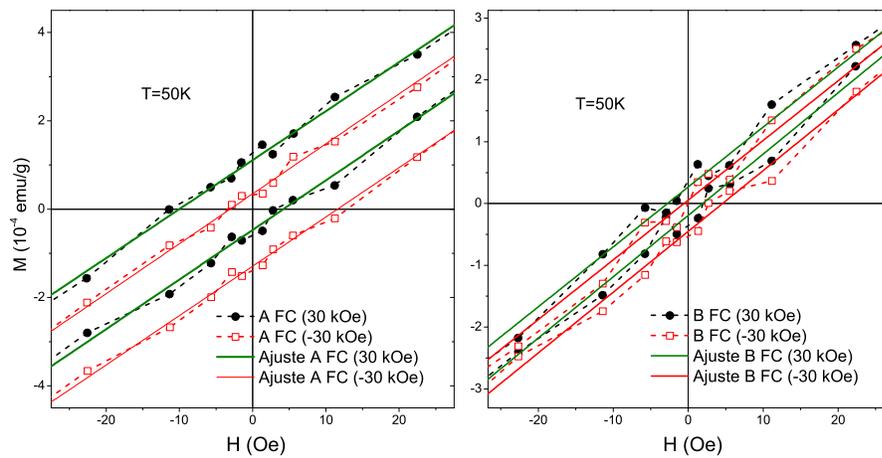


Figura 3.18:  $M$  vs.  $H$  para las muestras A y B, mostrando el corrimiento de Exchange Bias en procesos FC con campo positivo y negativo. (El efecto exchange bias es mucho mayor en la muestra A que en la B)

Para calcular el campo de exchange bias se toman los cortes en el eje de campo, ( $H_1$ ) cuando éste disminuye y ( $H_2$ ) cuando aumenta. El punto intermedio entre estos será el campo de exchange bias, por lo cual  $H_E = \frac{H_1 + H_2}{2}$ . De manera similar, con la magnetización remanente, se puede determinar una magnetización de exchange bias  $M_E$ , la cual cuantifica este efecto de manera análoga al método del campo. Ésto fue propuesto por Niebieskikwiat y Salamon [16] al mostrar que  $H_E$  es proporcional a  $M_E$ . Ésta magnitud se calcula por medio de la magnetización remanente de bajada y subida en el ciclo  $M$  vs.  $H$ , donde  $M_1$  es el corte superior y  $M_2$  es el corte inferior en el eje de magnetización. Así,  $M_E$  estará dada por  $M_E = \frac{M_1 + M_2}{2}$ .

La ventaja de analizar  $M_E$  es que no depende de la susceptibilidad utilizada para sustraer la componente AFM ( $\chi_{AFM}$ ), como sí ocurre con  $H_E$ , ya que la magnetización de remanencia de la componente AFM es nula [16].

Al realizar las mediciones de  $M$  vs.  $H$  mediante procesos FC utilizando un campo positivo ( $H_{cooling} = 30\text{kOe}$  en nuestro caso),  $M_E$  será positivo y al invertir el signo del campo ( $H_{cooling} = -30\text{kOe}$ ), el signo de  $M_E$  también se invertirá. Se realizaron ambas mediciones y se obtuvo el valor promedio de  $M_E$ ,

$$\overline{M}_E = \frac{M_E^+ + |M_E^-|}{2}$$

donde  $M_E^\pm$  es  $M_E$  en proceso FC con un campo de  $H = \pm 30\text{kOe}$ . Estos resultados se resumen en el cuadro 8.

| Muestra | $\overline{M}_E$ ( $10^{-5} emu/g$ ) |
|---------|--------------------------------------|
| A       | 4.0                                  |
| A-rec   | 2.6                                  |
| B       | 1.2                                  |
| B-rec   | 0.9                                  |

Cuadro 8: Valores de magnetización de exchange bias  $M_E$  a 50 K para todas las muestras.

En la figura 3.18 es claro notar que el exchange bias está presente en la muestra A. De manera similar se encontró para las demás muestras, lo cual indica efectivamente que la componente ferromagnética encontrada en la sección anterior está interactuando directamente con el “background” antiferromagnético, propio de este compuesto. La muestra C contiene una componente FM muy pequeña, como se observa en la figura 3.16, por lo cual el ruido interfiere altamente imposibilitando el estudio de exchange bias en esta muestra.

Se encontró que  $M_E$  disminuye a medida que mejora la calidad de muestra propuesta, como se muestra en el cuadro 8, concordando con todos los demás experimentos ya mencionados. De hecho,  $M_E$  es proporcional a la concentración de dominios ferromagnéticos, e inversamente proporcional a su tamaño [16]. Si aceptamos que el origen de la componente FM, los defectos, es el mismo para todas las muestras, es esperable que el tamaño sea también el mismo. De esta forma, una disminución en  $M_E$  implica una mejor calidad de muestra al tener menor concentración de dominios FM.

### 3.3.5. Vacancias de Vanadio

A partir de los resultados obtenidos en el magnetismo obtuvimos las siguientes conclusiones. Primeramente, se observó que a mayor susceptibilidad la calidad de muestra empeora. También se encontró una componente FM pequeña en todas las muestras, cuya cantidad aumenta al disminuir la calidad de muestra. Esto significa que tiene que haber defectos o impurezas que aportan momentos magnéticos extrínsecos. Así que en teoría la muestra ideal debe tener  $M^* = 0$  y susceptibilidad pequeña. Por otro lado, con exchange bias se demostró que la componente FM está inmersa dentro del fondo AFM, es decir, está inmersa en las escaleras de espín. Por lo tanto, hay entornos de vanadio que deben tener correlaciones ferromagnéticas. Analizando la muestra A se encontraron impurezas de  $V_2O_3$ , pero este compuesto es AFM, por lo que no puede generar

una señal FM. De esta forma, el  $V_2O_3$  deber ser responsable indirecto de la componente FM observada. Probablemente, las correlaciones FM están generadas por vacancias de vanadio, como fue propuesto por Guitarra para muestras de CVO dopadas con itrio, donde se generan estas vacancias en la estructura [10].

Las vacancias son sitios de red que deberían estar ocupados en el caso de un cristal perfecto, pero están vacíos. Estos son defectos cristalinos que afectan a la periodicidad de la red, por lo cual un cristal perfecto no contiene vacancias.

Como se mencionó en la sección 3.2, se encontró  $V_2O_3$  en la muestra A, por lo cual hay vanadios que debieron salir de los octaedros de oxígeno. Esto ocurrió probablemente porque el vanadio no reaccionó completamente, por lo que no se incorporó completamente en la estructura. Por eso es probable que al recocer la muestra las impurezas de  $V_2O_3$  desaparecieran, indicando que el vanadio se integró a la estructura ocupando las vacancias. En el trabajo de Guitarra se muestra los importantes efectos que pueden traer las vacancias en las propiedades físicas de un cristal, a pesar de tener una concentración muy baja. En su caso, al dopar el CVO con itrio para intentar generar propiedades conductoras, encontró que éste reaccionó formando impurezas de  $YVO_3$ , las cuales dejaron menos de 1% de vacancias de vanadio alterando completamente el transporte eléctrico [10]. Por consiguiente es altamente relevante entender el origen y los efectos de las vacancias dentro de la estructura de este material.

Respecto a las propiedades magnéticas de las vacancias, se las puede pensar de la siguiente forma: Si a una escalera de espín se le agrega un espín antiparalelo al que se encontraba en una posición dada, el efecto global al agregar este espín es que contrarresta al espín de la escalera, produciendo una vacancia de espín en dicha posición. Por eso, en este modelo al agregar este espín imaginario, para reproducir la escalera con una vacancia, se está agregando una componente FM ya que este espín será paralelo a sus tres primeros vecinos, como se indica en la figura 3.19. De esta forma, si bien es un modelo muy básico, se puede dar una primera explicación del por qué las vacancias producen correlaciones FM en su entorno. Adicionalmente, existen autores como Zorko *et al.* [18], quienes han encontrado correlaciones FM en sistemas unidimensionales dopados con impurezas no magnéticas mediante simulaciones y mediciones de ESR (resonancia paramagnética electrónica). Además, en el entorno de una vacancia se espera que se produzca una importante deformación estructural en el entorno que podría alterar las interacciones y generar correlaciones FM (debe notarse que, por ejemplo, con la ausencia de vanadio se suprime el efecto Jahn-Teller en las vacancias).

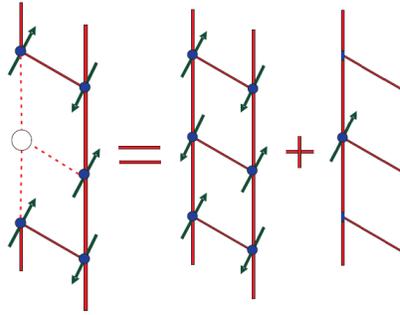


Figura 3.19: Sketch de vacancias de vanadio que dan lugar a correlaciones FM dentro de las escaleras de espín AFM [10]

A pesar de que sólo se haya demostrado la existencia de  $V_2O_3$  en la muestra A, evidenciando la presencia de vacancias de vanadio, se cree que en las demás muestras la componente FM también es originada por estas vacancias, pero en una concentración mucho menor que la de la muestra A, de manera que no puede ser detectada en rayos X. De hecho en la muestra A, que es la que más defectos tiene, la concentración de esta impureza es menor al 1%, en el límite de resolución de la técnica. Recordando que la presencia de  $V_2O_3$  en la muestra A es por no terminar de reaccionar el vanadio de los reactivos del  $V_2O_5$ , la mejora de calidad se debería al mayor tiempo de sinterizado, eliminando así  $V_2O_3$  y vacancias de vanadio en el CVO.

### 3.4. Transporte Eléctrico

Con los resultados de magnetización de la sección 3.3 se pudo observar la existencia de defectos. Por lo cual, todo indica que estos son vacancias de vanadio, que afectan la continuidad de las cadenas de vanadio. Según la literatura, el CVO es un aislante, fuertemente anisotrópico, cuasi-unidimensional. Adicionalmente, la conducción se da a través de los orbitales  $d$  del vanadio, por lo cual es esperable que las vacancias tengan efectos importantes sobre el transporte eléctrico. Por otro lado, Guitarra encontró en su trabajo que la resistividad ( $\rho$ ) de este material depende de la temperatura como  $\rho(T) \propto Te^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta}$ , con el exponente  $\beta$  determinado por la densidad de defectos en la muestra [10]. Por lo tanto, medimos la resistividad con la intención de conectar con los resultados de magnetismo y calidad de muestras.

Se obtuvo la resistividad del material en función de la temperatura  $T$  para cada una de las muestras. Todas estas presentan un comportamiento aislante, en un rango entre  $\sim 160$  y  $360\text{K}$ , el cual fue limitado debido a las características del equipo. Esto se debe a que el nanovoltímetro tiene una resistencia interna de  $\sim 10^{10}\Omega$ , por lo cual la máxima resistencia que se podía medir era de  $\sim 10^7\Omega$ . A pesar de esto, es notable destacar que se logró obtener datos en un rango de  $200\text{K}$  y 4 órdenes de magnitud en resistividad, lo que permitió realizar ajustes de gran calidad de las curvas.

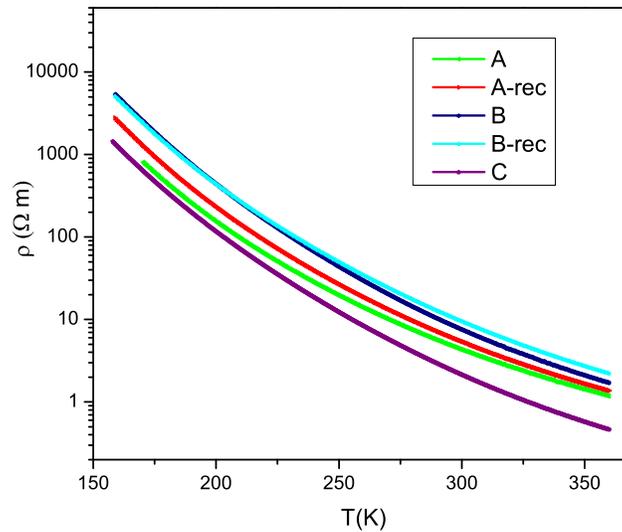


Figura 3.20: Resistividad en escala logarítmica en función de la temperatura

La figura 3.20 muestra  $\rho(T)$  para todas las muestras. El comportamiento típico de la resistividad de un semiconductor es  $\rho(T) \propto Te^{\frac{T_0}{T}}$ . Sin embargo, en el caso de las muestras de CVO, al realizar los ajustes de las curvas  $\rho$  vs.  $T$  se encontró un comportamiento que se ajusta mediante

la expresión

$$\rho(T) \propto T e\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta \quad (3.1)$$

dónde el exponente  $\beta$  es un parámetro de ajuste para cada una de las muestras en particular. Esto es igual a lo encontrado anteriormente por Guitarra [10], y corresponde a lo que se denomina conducción tipo Variable Range Hopping.

### Exponente $\beta$

Para hallar el exponente  $\beta$  de cada medición se realizó una linealización de la ecuación 3.1, de forma que  $\ln(\rho/T) = A + B\frac{1}{T^\beta}$ . Éste método es de gran ayuda para simplificar el tratamiento del ajuste y optimizar su calidad. Se realizaron regresiones lineales de  $\ln(\rho/T)$  en función de  $\frac{1}{T^\beta}$ , variando el parámetro  $\beta$  hasta obtener el mejor ajuste. A continuación (figura 3.21) se presenta un gráfico del coeficiente de regresión  $R^2$  en función del parámetro  $\beta$  para cada una de las muestras, de manera de dictaminar qué valor ajusta mejor a cada curva.

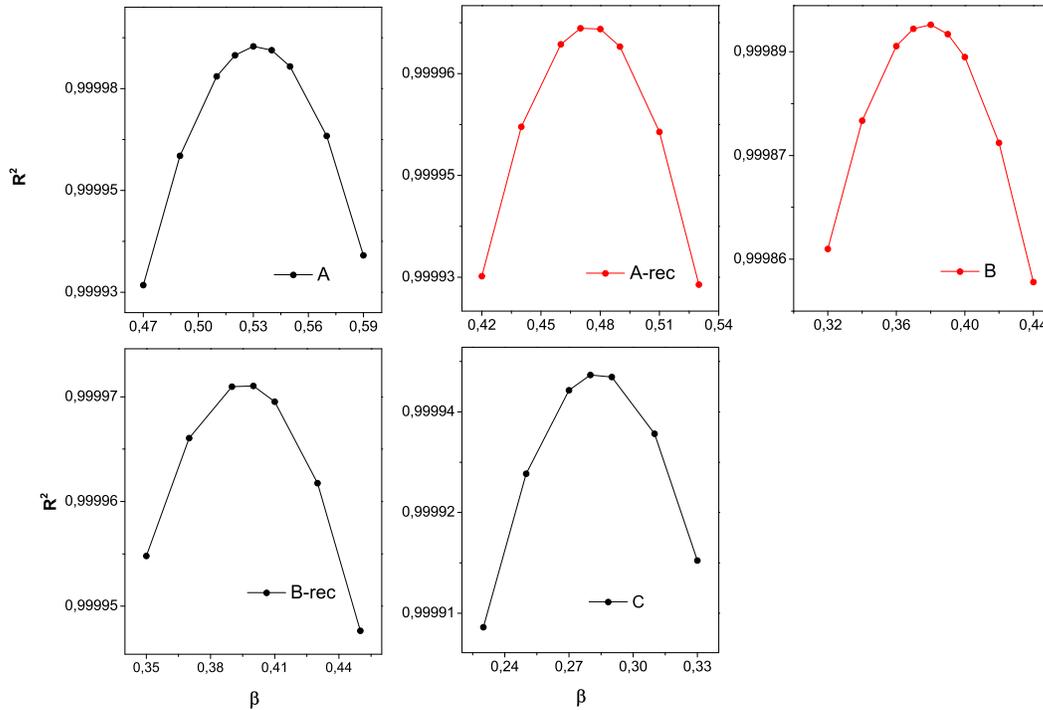


Figura 3.21: Coeficiente de regresión lineal  $R^2$  vs. exponente  $\beta$  para cada muestra

En la figura 3.21 se encontró que  $R^2$  tiene una dependencia cuadrática con el coeficiente  $\beta$  para cada ajuste. Por esta razón, se observa claramente un máximo y así se escogió el valor de  $\beta$  que mejor ajusta la regresión. Al observar los valores de  $R^2$  es clave recalcar que los ajustes obtenidos son de excelente calidad, con por lo menos 4 nueves en  $R^2$ . Estos resultados demuestran la validez

del modelo de VRH utilizado (ecuación 3.1). Además de esto; los exponentes  $\beta$  son diferentes para cada muestra, así que es necesario entender la razón por la cual ocurre esto y la implicación que tiene este hecho en cuanto a la calidad de muestra.

El modelo de Variable Range Hopping (VRH), propuesto por Fogler *et al.* [19], brinda una clara explicación para este fenómeno. Éste modelo estudia sistemas desordenados, como es el caso del CVO, y se concentra en el transporte de sistemas unidimensionales y cuasi-unidimensionales, donde también permite una probabilidad de transporte perpendicular a las cadenas. Una característica clave de este modelo es que reúne los resultados de otros modelos propuestos anteriormente por Mott [20] y por Efros y Shklovskii [21], quienes únicamente consideraban transporte tridimensional, convirtiéndolo así en un modelo más completo.

En el VRH, se analiza la conducción en sistemas donde los electrones saltan entre estados localizados que son energéticamente convenientes en un sistema desordenado. En dicho modelo se considera defectos puntuales que dividen las cadenas unidimensionales en segmentos más pequeñas de tamaño  $l$ , que corresponde a la distancia típica entre defectos. En este sistema el transporte de carga ocurre por efecto túnel entre segmentos de cadenas diferentes. Estas excitaciones de carga, i.e. la adición o sustracción de electrones de los segmentos, implica una energía Coulombiana que produce un “*gap* de Coulomb suave” en la densidad de estados en el nivel de Fermi, i.e.  $g(\epsilon) \propto |\epsilon - \epsilon_F|^\mu$ . Basados en estas consideraciones se deduce que la resistividad se expresa cómo  $\rho \propto T e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta}$ , donde la dependencia lineal con temperatura se ha añadido debido a efectos fonónicos. También se encuentra que el exponente  $\beta$ , según el modelo de VRH, está dado por

$$\beta = \frac{\mu + 1}{d + \mu + 1} \quad (3.2)$$

donde  $d$  es la dimensionalidad efectiva del transporte por efecto túnel ( $d = 1, 2$  ó  $3$  dependiendo de la longitud de localización perpendicular a las cadenas). El exponente  $\mu$  de la densidad de estados se incrementa con la densidad de defectos presentes en la muestra, y puede tomar valores de  $0, 1$  ó  $2$  [10, 19]. Una deducción detallada para obtener estos resultados se puede encontrar en el trabajo de Guitarra [10].

De esta manera se observa la implicación que tiene el exponente  $\beta$ , el cual depende de la dimensionalidad del sistema ( $d$ ) y del exponente de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi ( $\mu$ ). Como se mencionó antes, el coeficiente  $\mu$  está relacionado con el *gap* de Coulomb, el cual es un pseudo-*gap* en realidad, que se produce en la densidad de estados de un sistema de electrones localizados. En sistemas sin impurezas  $l$  es muy grande y  $\mu = 0$ , lo cual indica la ausencia de un *gap*. En sistemas que contienen una gran densidad de impurezas,  $l$  es pequeño y  $\mu = 2$ , por lo cual aparece un *gap*. Por último, en el caso de valores intermedios de  $l$  con  $\mu = 1$ , nuevamente aparece un *gap* de Coulomb.

A partir de esta descripción es notable recalcar que únicamente midiendo la resistividad en función de la temperatura se puede tener acceso a una gran cantidad de información del sistema.

En la figura 3.22 mostramos los ajustes de la resistividad de cuatro muestras (A, A-rec, B,

B-rec) según la ecuación 3.1. El ajuste para la muestra C se puede encontrar en la referencia [10]. Se puede observar claramente la gran calidad de los ajustes, los cuales describen los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas ( $\sim 160$  a  $360\text{K}$ ) y resistividades ( $\sim 10^0$  a  $10^4 \Omega m$ ).

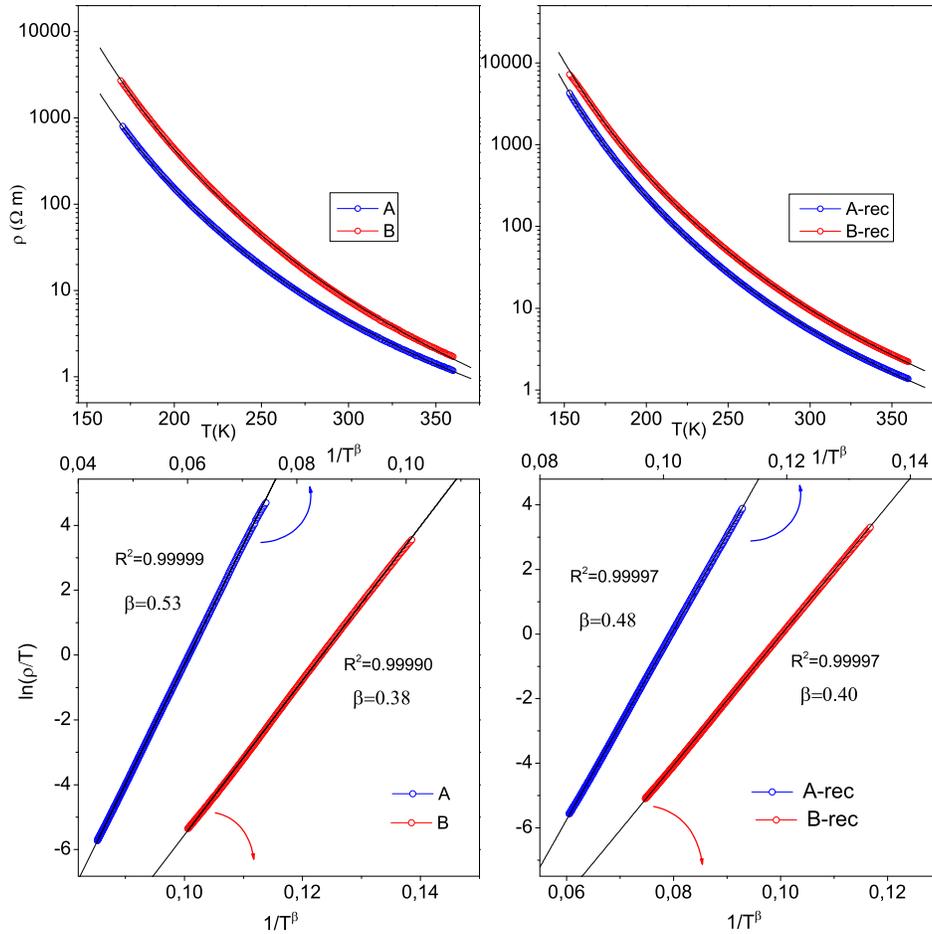


Figura 3.22: Ajustes de  $\rho$  y  $\ln(\rho/T)$  vs.  $T$  para las muestras (A, A-rec, B, B-rec)

Cada valor de  $\beta$  obtenido experimentalmente se corresponde con un exponente producido por el modelo de VRH. En el cuadro 9 mostramos los valores de  $\beta$  (exponente obtenido experimentalmente) y  $\beta_{VRH}$ , que es el exponente más cercano permitido por el modelo de VRH. Con la relación a la ecuación 3.2, en cada caso hemos asignado los valores  $\mu$  y  $d$  que corresponden, teniendo en cuenta que  $\mu = 0, 1, \text{ o } 2$  y  $d = 1, 2 \text{ o } 3$ .

| Muestra | $\beta$ | $\beta_{VRH}$ | $\mu$ | $d$ |
|---------|---------|---------------|-------|-----|
| A       | 0.53    | 1/2           | 2     | 3   |
| A-rec   | 0.48    | 1/2           | 2     | 3   |
| B       | 0.38    | 2/5           | 1     | 3   |
| B-rec   | 0.40    | 2/5           | 1     | 3   |
| C       | 0.28    | 1/4           | 0     | 3   |

Cuadro 9: Coeficientes  $\beta$  obtenidos experimentalmente y coeficientes  $\beta_{VRH}$  predichos por la teoría de VRH, según los parámetros  $\mu$  y  $d$

Se asignó el valor de  $\beta_{VRH} = 1/4$  para la muestra C ya que es el valor más cercano al exponente experimental ( $\beta = 0,28$ ),  $\mu = 0$  y  $d = 3$ . Esto implica que es una muestra de buena calidad, con muy pocas impurezas de acuerdo a lo propuesto y obtenido previamente en este trabajo. En cuanto a su dimensionalidad, este material permite únicamente dos opciones 1D o 3D, ya que 2D no tiene sentido físico según la simetría de este material, porque el parámetro de red  $c$  es muy diferente a los otros dos, pero  $a$  y  $b$  son muy similares y difieren típicamente en un 2%. Entonces, a pesar de que éste es un sistema muy anisotrópico, el valor  $d = 3$  indica que sí existe una pequeña probabilidad de *hopping* perpendicular entre cadenas vecinas.

Para las muestras B y B-rec se asignó  $\beta = 2/5$ , que corresponde a  $\mu = 1$  y  $d = 3$ . Esto tiene sentido al compararlas con la muestra C, ya que un exponente  $\mu$  más grande implica un deterioro en la calidad de la muestra, en concordancia con los resultados de magnetismo y lo esperado según los métodos de preparación de las muestras.

Finalmente se asignó  $\beta = 1/2$  para las muestras A y A-rec. Este valor se puede obtener mediante 3 combinaciones de  $(\mu, d)$ :  $(0, 1)$ ,  $(1, 2)$  y  $(2, 3)$ , de las cuales descartamos primero  $(1, 2)$  ya que como se mencionó anteriormente,  $d = 2$  no tiene sentido físico. Después  $(0, 1)$  es contradictorio porque se encontró en los rayos X y en las mediciones de magnetismo que son las muestras con menor calidad, por lo cual  $\mu$  no puede ser cero. Finalmente, sí es razonable el valor  $\mu = 2$  ya que indica que existen grandes cantidades de impurezas y concuerda con todas las demás muestras donde  $d = 3$ .

Adicionalmente es válido cuestionarse por qué no cambia apreciablemente el exponente  $\beta$  entre A y A-rec, observando que en las mediciones de rayos X y magnetismo sí mejoró bastante la calidad de muestra al recocer. No encontramos una respuesta clara a esta pregunta, por lo que resulta un tema interesante para profundizar en trabajos futuros.

## 4. Conclusiones

Con los resultados obtenidos y comparando con los resultados de otros autores se puede destacar que los malos procesos de sinterización dejan impurezas, como las de  $V_2O_3$ , que fueron encontradas en la muestra A. Incluso, algunos autores como Kikuchi [6] mencionan que sus muestras sí presentaban este tipo de impurezas, pero que se recocieron de nuevo hasta que se eliminara el rastro de ellas observado a través de rayos X, de igual forma que se procedió con la muestra A.

Primeramente, se encontró que la respuesta magnética de la susceptibilidad disminuye a medida que mejora la calidad de la muestra, indicando que la presencia de impurezas contribuye a la susceptibilidad con componentes expúreas.

Continuando, se encontró que aunque la concentración de impurezas sea casi imperceptible en los rayos X, cuando se trata de  $V_2O_3$  deja vacancias de vanadio en la estructura del  $CaV_2O_4$ . Estas vacancias de vanadio rompen tres enlaces AFM y producen correlaciones FM en la región cercana, lo cual se pudo demostrar al haber encontrado exchange bias en todas las muestras. Se encontró que este fenómeno también depende de la calidad de muestra, mostrando que a medida que mejora la calidad de muestra el efecto de exchange bias disminuye, debido a la disminución de impurezas que producen correlaciones FM.

Adicionalmente se encontró que estos defectos, o también el grado de desorden en la muestra, pueden cambiar la temperatura de transición antiferromagnética  $T_N$ , y se observó que por lo general, esta característica es muy dependiente de la calidad de la muestra. De igual forma se observó a partir de las mediciones de transporte eléctrico que la cantidad de impurezas influye de manera importante, al tratarse de un sistema de baja dimensionalidad bien descrito por el modelo de Variable Range Hopping. A pesar de que se obtuvo indicadores de transporte tridimensional para todas las muestras, la longitud de localización perpendicular es bastante pequeña en comparación al tamaño de las cadenas, por lo cual el transporte se da principalmente por medio de cadenas o escaleras.

Finalmente se encontró que las diferencias en la respuesta magnética observadas por otros autores pueden ser explicadas por los protocolos de preparación de muestra, donde se pudo percatar que la preparación de muestra por vía húmeda brinda una calidad mucho mejor.

## Referencias

- [1] Chern G. et al. Model for frustrated spin-orbital chains: application to  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 80 (220405), 2009.
- [2] Ofer O., Ikedo Y., Goko T., et al. The magnetic structure of zig-zag chain family  $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  determined by muon-spin rotation. *Phys. Rev. B*, 82(094410), 2010.
- [3] Zong X., Suh B.J., Niazi A., Yan Q., Schlager D.L., Lograsso A., and Johnston D.C.  $^{17}\text{O}$  and  $^{51}\text{V}$  NMR for the zigzag spin-1 chain compound  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 77(014412), 2008.
- [4] Sakurai H. et al. 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.
- [5] Sugiyama J., et al. Complex magnetic phases of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$  clarified by muon-spin spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 78 (22406), 2008.
- [6] Kikuchi H., Chiba M., y Kubo T. Possible gapless chiral phase in a frustrated S=1 1D antiferromagnet,  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . *Can. J. Phys.*, 79:1551–1555, 2001.
- [7] Pieper O. *Neutron Scattering Investigations of Zero and One Dimensional Quantum Magnets*. PhD thesis, Universidad de Berlín, 2010.
- [8] Decker B.F. y Kasper J.S. The Structure of Calcium Ferrite. *Acta Cryst.*, 10(332), 1957.
- [9] Niazi A., et al. Single-crystal growth, crystallography, magnetic susceptibility, heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic S=1 chain compound  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B*, 79(104432), 2009.
- [10] Guitarra S., et al. *Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Sistema de Baja Dimensionalidad  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  Dopado con Itrio*. Tesis MSc. , Universidad San Francisco de Quito, 2011.
- [11] Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London*. 276(1365), 1963.
- [12] Ajiro Y. et al. Remarkable difference in the effects of nonmagnetic impurities on the Haldane and spin-Peierls systems. *Phys. Rev. B*. 51 (9399),1995.
- [13] 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.

- [14] Blundell S. Magnetism in Condensed Matter. Oxford Master Series. 2001.
- [15] Takeda H. Local Magnetic Properties of  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_4$  with Double Chains Investigated by  $^{51}\text{V}$  NMR. *J. Phys.: Conference Series* 200(012200), 2010.
- [16] Niebieskikwiat D. y Salamon M.B. Intrinsic interphase exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. *Phys. Rev. B*, 72(174422), 2005.
- [17] Meiklejohn W.H. y Bean C.P. New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.*, 102(1413), 1956.
- [18] Zorko A. et al. Magnetic interaction between impurity and impurity-liberated spins in the doped Haldane chain compounds  $\text{PbNi}_{2-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_8$  (A=Mg, Co). *Phys. Rev. B*, 73 (104436), 2006.
- [19] Fogler M.M, Teber S., y Shklovskii B.I. Variable Range Hopping in Quasi One Dimensional Electron Crystal. *Phys. Rev. B*, 69(035413), 2004.
- [20] Mott N.F. Metal-Insulator Transitions. Taylor & Francis, 1990.
- [21] Efros A.L. y Shklovskii B.I. Coloumb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys.*, C8(L49), 1975.
- [22] Hastings J.M., Corliss L.M., Kunnmann W., y La Placa S. Magnetic Structure of Calcium Vanadite. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:1089–1092, 1967.
- [23] Guitarra S. et al. Disorder effects in the S=1 antiferromagnetic spin ladder  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . Por publicarse.
- [24] Nogués J. y Schuller I.K. Exchange Bias. *J. Magn. Mat.*, 192(203), 2000.
- [25] Scherrer R. Quantum Mechanics. Pearson Education. 1959.