



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

División Académica de Ciencias Básicas



**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA
TRIPLE PEROVSKITA $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACION EN MATERIALES

PRESENTA:

MAURY SOLÓRZANO VALENCIA

DIRECTORES:

DR. RICHART FALCONI CALDERÓN
(DACB-UJAT)

DR. JOELIS RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ
(CIQA)

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO, JULIO DE 2017



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas

DIRECCIÓN

14 de julio de 2017

L.M. Maury Solórzano Valencia

Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Estructura y Propiedades Electrónicas de la Triple Perovskita $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$** ", en virtud de que reúne los requisitos para el Examen de **GRADO** de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E.


DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
D'GDP/D'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008

Consortio de
Universidades
Mexicanas

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

Km. 1, Carretera Cunduacán - Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco.
Tel/Fax (914)3360928, (993)3581500 Ext. 6702 E-mail: direccion.dacb@ujat.mx

Carta Autorización

Quien suscribe, autoriza por medio del presente escrito, a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice, tanto física como digitalmente, la tesis denominada: **Estructura y Propiedades Electrónicas de la Triple Perovskita $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$** , de la cual soy autora y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con la que la UJAT tenga relación institucional.

Por lo anterior manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer con respecto al uso y manipulación de la tesis referida y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los veinte días del mes de Julio 2017.

Autoriza

Maury Solórzano Valencia

Tesista

Sinodales

El comité evaluador está integrado por los profesores investigadores:

1. Dr. Richart Falconi Calderón
2. Dr. Manuel Acosta Alejandro
3. Dra. Hermicenda Pérez Vidal
4. Dr. Durvel de la Cruz Romero
5. Dr. José Miguel Mora Fonz

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**Porque en la mucha sabiduría hay mucha molestia; y quien añade ciencia,
añade dolor. Eclesiastés 1: 18**

**Clama a mí y yo te responderé, y te enseñaré cosas grandes y ocultas que tú
no conoces. Jeremías 33:3**

Agradecimientos

Doy gracias a Dios por la vida, por ayudarme a escoger el camino correcto, por la fortaleza que me dio en los momentos más difíciles y por el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo.

Agradezco a mi madre Magnolia Valencia, que es el ser más maravilloso que ha estado conmigo, me ha apoyado moralmente con su cariño y comprensión, ha sido un ejemplo para mí y me ha guiado por este camino.

A mi padre Ángel Solórzano, porque desde pequeña ha sido un gran hombre al que siempre he admirado por los esfuerzos realizados para que yo terminara esta etapa profesional de mi vida, siendo para mí mi mejor herencia.

A mis tres hermanos, Crithian Johana, Ángel y Osiris; quienes la ilusión de su vida ha sido verme convertida en una mujer de provecho.

Al Dr. Richart Falconi Calderón, asesor interno y director de esta tesis, a quien doy mi más sincero agradecimiento por simpatizar con mis logros y ayudar a alcanzarlos, al Dr. Joelis Rodríguez Hernández asesor externo de este proyecto de investigación por la orientación que me brindó para la realización de esta tesis, por su amistad y apoyo.

De igual forma agradezco a todas aquellas personas que directa o indirectamente han tenido a bien darme en forma moral para mi formación como ser humano, la culminación de esta etapa profesional y el hacerlos sentirse orgullosos de esta persona que tanto los quiere.

Índice general

Índice de Figuras	VII
INTRODUCCIÓN	VIII
1. SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO	1
1.1. Coexistencia de superconductividad y magnetismo	1
1.2. Perovskitas	3
1.2.1. Generalidades y Estructura	3
1.2.2. Perovskitas y superconductividad	5
1.2.3. Propiedades electrónicas y magnéticas de las perovskitas	6
1.3. Sistemas HTS no cerámicos base Fe	7
1.4. Estudios sustitucionales de $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	7
1.5. $R\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$: Generalidades	8
1.5.1. Comparación entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	9
1.6. Objetivos	14
1.6.1. General	14
1.6.2. Específicos	14
1.7. Justificación	14
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1. Estructura espacial vs propiedades electrónicas	16
2.1.1. Distorsión de Peierls	16
2.2. Difracción de Rx	18
2.2.1. Refinamiento por el Método de Rietveld	20
2.3. XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)	21
2.4. SEM (Scanning Electron Microscopy)	24
2.5. Propiedades magnéticas de la materia	25
2.5.1. Magnetización	25
2.6. Ordenamientos magnéticos	28

2.7. Interacción de intercambio magnética	43
2.7.1. Directa	43
2.7.2. Indirecta	44
2.7.3. Super-intercambio	46
2.7.4. Doble intercambio	47
2.8. Propiedades eléctricas	49
2.8.1. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius	49
2.8.2. Variable range hopping	50
3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	51
3.1. Síntesis de las muestras $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25)	51
3.1.1. Cálculos estequiométricos	51
3.1.2. Proceso de síntesis de las perovskitas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25)	53
3.2. Caracterización estructural	53
3.2.1. Indexación y Refinamiento por el Método de Rietveld	54
3.2.2. XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)	54
3.2.3. SEM (Scanning Electron Microscopy)	54
3.3. Caracterización magnética	55
3.3.1. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)	55
3.3.2. SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)	57
3.4. Caracterización Eléctrica.	57
3.4.1. Método de cuatro sensores para medición de resistividad	58
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	59
4.1. Síntesis del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25	59
4.2. Efecto del Mn en la estructura del $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$	61
4.2.1. Determinación de la concentración de Oxígeno	67
4.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)	70
4.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	72
4.2.4. Comportamiento resistivo en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$	74
4.2.5. Comportamiento magnético $M(T, H)$ y $\chi(T)$	80
5. CONCLUSIONES	87
Apéndice	88

ÍNDICE GENERAL

III

A. FullProf Suite

89

A.1. FullProf 89

A.2. Refinamiento Le Bail 90

A.3. Refinamiento Rietveld 92

Bibliografía

92

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de figuras

1.1. Diagrama de la evolución de la superconductividad desde 1911-2010. Los círculos rojos representan metales y aleaciones, los rombos azules a los superconductores cerámicos, los triángulos rojos a los materiales exóticos, cuadros rojos a materiales radiactivos y los triángulos negros a los sistemas nanoscópicos.	2
1.2. Celda unitaria cúbica primitiva de una perovskita simple con estequiometría ABX_3	4
1.3. Clasificación general de las perovskitas $AB^{VI}X_3$ de acuerdo a sus propiedades [41]	5
1.4. Estructura en función del contenido de oxígeno para $YBa_2T_3O_x$ con $T = Cu$ y Fe [75]	8
1.5. T_c (P) de $YBa_2Cu_3O_x$ con $x = 6.59, 6.73, 6.87$ y 6.93	9
1.6. Comparación de las celdas unitarias de los sistemas a) $YBa_2Cu_3O_7$ e b) $YBa_2Fe_3O_8$. Note que ambas poseen una celda tetragonal con sitios $Cu(1)$ y $Cu(2)$ similares a $Fe(1)$ y $Fe(2)$ pero con una coordinación diferente para $Cu(1)$ y $Fe(1)$, el primero 4 planar cuadrada y el segundo octaédrica. .	10
1.7. Espectro de XPS de la banda de valencia de: a) $YBCO_7$, b) $YBFO_8$	13
2.1. Distorsión de Peierls. (a) Muestra un anillo infinito perfecto en el cual todas las integrales de enlace del vecino más cercano y de salto son las mismas. (b) Un anillo infinito distorsionado en el que el segundo átomo se mueve a la derecha de modo que ahora hay dos integrales de salto, β_1 y β_2 , y el periodo del anillo se duplica.	17
2.2. Bandas de energía para la distorsión. Obsérvese el intervalo de energía de magnitud $2 \beta_1 - \beta_2 $ en los límites de la zona de Brillouin $k = \pm \pi/2a$	18
2.3. Representación esquemática para la obtención de la ley de Bragg.	19
2.4. Esquema del proceso de XPS.	22
2.5. Espectro XPS para el orbital $Fe2p_{3/2}$	24
2.6. Espectros del $Fe2p$ de como se recibió Ar^+ y pulverización catódica de Fe_2O_3	25
2.7. Curva característica M vs T para un material superconductor (la curva en particular es del compuesto Rb_3C_{60}) [102] [47]	26
2.8. Dependencia del campo magnético $B_z(x)$ en el interior de la muestra y la densidad de corriente. Esto para el diagrama ZFC de la Fig. 2.5 [102].	27
2.9. Dependencia del campo magnético en el interior de una muestra de espesor $2a$, así como la densidad de corriente para el proceso FC[102].	28

2.10. Cilindro con una cavidad y un hueco (vacíos o llenos de algún material) para ilustrar como operan las corrientes de apantallamientos en los procesos ZFC y FC.	29
2.11. Efecto ZFC y FC de un cilindro superconductor sólido (izquierda), un cilindro superconductor con un agujero axial (centro) y un conductor perfecto (derecha).	30
2.12. Características de las susceptibilidades magnéticas inversas asociadas con los ordenamientos magnéticos siguientes: Antiferromagnetismo, Ferrimagnetismo, Paramagnetismo y Ferromagnetismo. . .	31
2.13. Efecto del campo magnético al movimiento orbital de un electrón: a) el campo H es perpendicular al plano de la órbita b) la precesión orbital en el campo magnético.	34
2.14. Desdoblamiento $2J+1$ valores del nivel degenerado $J = 9/2$ bajo la acción de un campo magnético. La ΔE_H global es proporcional a la intensidad de campo H	37
2.15. Magnetización M (en $\mu_B/\text{átomo}$) de varios complejos paramagnéticos que contienen sales Gd^{3+} , Fe^{3+} , y Cr^{3+} como función de H/T (en T/K).	39
2.16. Representación esquemática de un lazo de histéresis de un material ferromagnético. La curva discontinua es para el material virgen.	40
2.17. a) Dependencia de la temperatura de la magnetización de saturación de los materiales ferromagnéticos. b) Zona ampliada cerca de la temperatura de Curie que muestra el punto Curie paramagnético y la temperatura T Curie ferromagnético.	41
2.18. a) Alineación espontánea de todos los momentos en una sola dirección. b) División en dos dominios magnéticos que tienen direcciones opuestas. c) Direcciones en un cristal cúbico. d) El crecimiento de un dominio cuyo espines son paralelos a un campo magnético externo. (Las paredes de dominio no son idénticos con los límites de grano).	42
2.19. Representación esquemática de las alineaciones de los momentos magnéticos en un ordenamiento antiferromagnéticos. a) Visualización de un plano (100) de MnO . El rosado (spin down) y el azul (spin up). Los iones de oxígeno (amarillos) no contribuyen al comportamiento antiferromagnético. MnO tiene una estructura NaCl. b) La representación tridimensional de la alineación de giro de iones de manganeso en MnF_2 (Los iones de flúor no se muestran.) Esta figura demuestra la interpenetración de dos subredes de manganeso, A y B, que tiene momentos antiparalelos alineados.	43
2.20. Representación esquemática de la dependencia de la temperatura de un material policristalino antiferromagnético (a.f.).	44
2.21. Oscilaciones en la interacción entre dos momentos magnéticos.	45
2.22. La estructura cristalina del MnO . Pares de vecinos más cercanos de iones Mn^{2+} se conectan a través de iones no magnéticos O_2^{2-}	46

2.23. Super-intercambio en un óxido magnético. Las flechas muestran los espines de los cuatro electrones y la forma en que se distribuyen sobre el metal de transición (M) y átomos de oxígeno (O). Se considera aquí que M tiene un solo electrón no apareado, por lo que es magnético. Si los momentos en los átomos de metal de transición se acoplan antiferromagnéticamente (a, b, c), el estado fundamental es (a) y esto se puede mezclar con configuraciones excitadas como (b) y (c). Los electrones magnéticos en este modo se pueden deslocalizar sobre la unidad M-O-M, disminuyendo así la energía cinética. Si los momentos sobre los átomos del metal (M) están acoplados ferromagnéticamente (d, e, f) el estado fundamental (d) no se mezcla con configuraciones excitadas como (c) y (f) porque estas configuraciones se impiden por el principio de exclusión. Por lo tanto, la configuración ferromagnética cuesta más energía.	47
2.24. Mecanismo de doble intercambio da acoplamiento ferromagnético entre Mn^{3+} y los iones que participan en la transferencia de electrones Mn^{4+} a) Los iones vecinos están ordenados ferromagnéticamente. b) Los iones vecinos están ordenados antiferromagnéticamente.	48
3.1. Rampa de calentamiento inicial de sinterización y tratamiento térmico [92].	53
3.2. Diagrama de alambreado para medir ρ vs T , conocido como el método de cuatro sensores.	57
4.1. Rutas térmicas de sinterización. a) Rampa de calentamiento para $x = 0.00, 0.025$ y 0.05 . b) Rampa de calentamiento para $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25	59
4.2. Patrón de difracción de rayos X para el sistema $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$, con $x = 0$, a diferentes temperaturas.	60
4.3. Comparación del difractograma de rayos X reportado con el obtenido experimentalmente del sistema $YBa_4Fe_3O_{11}$	61
4.4. Difractograma de rayos X para la muestra $x = 0$ (nuevo tratamiento).	62
4.5. Difractogramas de rayos X para el sistema $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$, con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15	63
4.6. Difractogramas de rayos X del sistema $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$ para $x = 0.15, 0.20$ y 0.25 . Los cuales determinan el límite de solubilidad del sistema.	64
4.7. Desplazamiento del pico principal de los sistemas $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$, $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15	65
4.8. Evolución de los parámetros y volumen de la celda cristalina de $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$ como función de la concentración en peso de Mn.	66
4.9. Refinamiento Le Bail para los sistemas $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$ con concentraciones a) $x = 0$, b) $x = 0.025$ y c) $x = 0.05$	67
4.10. Contenido de oxígeno en función de la concentración de Mn en los sistemas cerámicos $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$	68
4.11. Microscopía SEM del sistema cerámico $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$, $x = 0$ a) magnificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla de contenido atómico.	69
4.12. Microscopía SEM del sistema $YBa_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{8+\delta}$, $x = 0.05$ a) magnificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla del porcentaje atómico.	70

4.13. Microscopía SEM del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0.15$ a) amplificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla de porcentajes.	71
4.14. Espectro de XPS para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0$	73
4.15. Espectro de XPS para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con a) $x = 0.05$ y b) $x = 0.15$	74
4.16. Resistividad eléctrica como función de la temperatura para el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$. Nótese el comportamiento tipo semiconductor.	76
4.17. Ajuste lineal para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0$, a) Análisis de ρ vs T por el modelo tipo Arrhenius, b) Ajuste por el modelo VRH.	77
4.18. $\rho(T)$ y ajuste VRH para el sistema YBFO con $x = 0$	78
4.19. Resistividad en función de la temperatura de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_8$, para diferentes concentraciones de Mn, con $0.0 \leq x \leq 0.15$	79
4.20. Ajuste de las curvas $\rho(T)$ para cuatro concentraciones en peso de Mn, utilizando el modelo VRH con $p = 1/4$	80
4.21. $M(T)$ del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a campo $H = 1000$ Oe. El recuadro muestra $\chi(T)$ para el mismo compuesto. Notar la transición en 45.26 K.	81
4.22. Comportamiento de $\chi(T)$ a campo $H = 1000$ Oe para el sistema $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$. Notar la transición a 17 K.	82
4.23. Amplificación de una sección de la curva de histéresis $M(H)$ a $T = 10$ K del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. El recuadro muestra la curva completa de $M(H)$	83
4.24. $M(T)$ normalizada a 275 K del $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ para diferentes concentraciones de Mn, todas a un campo aplicado de $H = 1000$ Oe.	84
4.25. Variación de la temperatura de transición magnética T_m que presenta el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ como función de la concentración en peso de Mn.	85
4.26. Curvas de histéresis $M(H)$ a $T = 10$ K para $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15	86
A.1. Archivo *.pcr del sistema generado con el Software FullProf.	90
A.2. Refinamiento de los parámetros de red y ancho de las reflexiones.	91
A.3. Refinamiento del parámetro zero.	91
A.4. Resultados del Refinamiento.	92

INTRODUCCIÓN

La superconductividad fue descubierta en 1911 por H. K. Onnes [1], desde entonces continúa siendo uno de los aspectos electrónicos más estudiados del comportamiento de los sólidos. Es un fenómeno extraordinario, de naturaleza mecánico cuántica; esencialmente es un problema de muchos cuerpos que no puede describirse mediante la aproximación de una sola partícula. El estado superconductor no es un estado fermiónico de baja resistencia eléctrica, sino un estado bosónico con resistencia eléctrica realmente igual a cero y la presencia del efecto Meissner. El hallazgo en 1986, de los *superconductores cerámicos* de alta temperatura crítica, HTS (por sus siglas en inglés) [2], cambió radicalmente el concepto de la superconductividad (SC); la débil interacción electrón-electrón mediada por fonones, responsable de la SC a bajas temperaturas, parecía no apropiada para explicar el fenómeno a altas temperaturas. Los HTS cerámicos establecieron nuevos retos tanto teóricos como experimentales, por ejemplo; la inclusión de mediadores no fonónicos en el mecanismo de apareamiento (magnones, polarones, por ejemplo), así como el desarrollo de una tecnología para fabricar sondas cerámicas transportadoras de energía eléctrica. Por naturaleza, los superconductores cerámicos involucran una gran variedad de especies atómicas, magnéticas y no magnéticas, enlazadas con cierto grado de covalencia/ionicidad que dan origen a diversas estructuras con defectos espaciales y propiedades físicas/químicas totalmente diferentes a aquellas de los superconductores clásicos (típicamente metales o aleaciones metálicas simples). Un aspecto notable tanto en los HTS cerámicos como en los no cerámicos, es que aceptan elementos magnéticos en la estequiometría lo que puede dar origen a interacciones de carácter magnético en el mecanismo de apareamiento cuya descripción teórica, actualmente, continúa siendo un problema abierto.

La teoría BCS¹, la primera teoría microscópica de la SC, no pudo explicar el o los mecanismos responsables de este fenómeno electrónico en los nuevos materiales cerámicos con elementos magnéticos. Esto último está vinculado a dos características principales de la teoría. La primera consiste en que los dos electrones que interactúan atractivamente para formar el par de Cooper, deben por razones energéticas, tener momentos y espines opuestos. El apareamiento de electrones con espines opuestos no puede dar origen a estados ordenados magnéticamente. Como resultado la SC y el magnetismo según la teoría

¹Nombrada así por Bardeen, Cooper y Schrieffer, cuyo fundamento está basado en el apareamiento, vía fonones, de electrones con espines opuestos y energías cercanas al nivel de Fermi, conocidos como pares de Cooper.

BCS no pueden coexistir en mismo espacio [3, 4]. La segunda característica es que utiliza aproximaciones tales como una superficie de Fermi esférica y un potencial de interacción electrón-electrón constante que limitan su capacidad teórica para reproducir hechos experimentales. Concretamente, las fallas en dicha teoría se hicieron notar cuando se descubrieron superconductores que poseían elementos magnéticos en su estructura, entre ellos las fases de Chevrel [5], borocarburos intermetálicos [6], cerámicos con elementos magnéticos [7], fermiones pesados [8] y los superconductores base hierro [9]. En varios de estos sistemas coexisten la SC y el magnetismo, dos fenómenos aparentemente antagónicos, mutuamente excluyentes según la teoría BCS. Esto dio origen a la hipótesis de que el mecanismo de apareamiento electrónico en sistemas superconductores magnéticos no es únicamente de carácter fonónico, sino también magnético, y que el magnetismo del elemento de transición desempeña por tanto un papel preponderante en la emergencia de SC en tales sistemas.

Dado que los HTS cerámicos poseen las más altas T_c 's en 1987 se hizo la primera sustitución de Fe por Cu en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ buscando entender el efecto del magnetismo del metal de transición en la SC de los óxidos de metales de transición cerámicos. La sustitución sólo fue parcial y no se logró un compuesto estequiométrico, sin embargo, se observó que el Fe afecta negativamente la SC en dicho sistema [10]. En 1991, *ElMassalami et al*, sintetizó por primera vez una nueva cerámica, $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{7-x}$ donde el Cu del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fue completamente reemplazado por Fe, dando origen a un compuesto cerámico estequiométrico que identificó como $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-x}$ [11]. Un año después *P. Karen et al* encontró que la estequiometría exacta era $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [12]. Este sistema cerámico base Fe, a diferencia del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ no es superconductor, sino semiconductor tipo *p* y antiferromagnético, posee una estructura tetragonal similar al correspondiente base Cu. La pregunta aún sin una respuesta, es ¿Porqué la SC se ha observado en compuestos magnéticos en los que el ordenamiento es de tipo antiferromagnético [13, 6], algo entendible cuando se considera que tal estado magnético es de magnetización cero, y no en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$?

En 2006, el interés en los superconductores magnéticos aumentó a partir del descubrimiento de los superconductores base Fe: LaOFeP ($T_c \sim 26$ K) [9] y $(\text{La, Sm})\text{FeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ ($T_c \sim 56$ K), [14, 15, 16], dando origen a los Pnictidos² base Fe con arsénico y calcogenuros³ de Fe sin arsénico [17, 18]. Los valores de T_c que se han alcanzado mediante la variación de oxígeno o dopaje del sitio de la tierra rara, superan el límite teórico BCS (~ 30 K) [19] por lo que son considerados superconductores no convencionales. Sin embargo, sus T_c 's no superan a aquellas de las cerámicas [20] y por tanto pasan a formar la segunda familia de superconductores superando a los fulerenos [21] y diboruros [22]. Aunque estos compuestos poseen estequiometrías y estructuras más simples que los HTS cerámicos, sus T_c 's son mucho más bajas y críticamente dependientes de la composición. Actualmente, se realiza una intensa investigación para entender el mecanismo de apareamiento en superconductores magnéticos de los dos tipos, cerámicos y no

²Pnictidos son los compuestos binarios que contienen elementos del grupo V-A de la tabla periódica (fósforo, arsénico y antimonio).

³La SC en los calcogenuros fue medida por primera vez en el compuesto $\text{FeSe}_{0.88}$ a $T_c = 8$ K [17]

cerámicos. En este contexto, una forma de incidir directamente en las interacciones electrónicas, formadoras de pares de Cooper en tales sistemas es modificando la estructura espacial y la interacción magnética mediante el dopamiento con elementos magnéticos. Este trabajo ha sido enfocado hacia los HTS cerámicos, en particular hacia una de las cerámicas más controversiales: el sistema base Fe, $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Un aspecto esencial que estimuló el presente trabajo se basó en resultados mediante estudios de neutrones. Se determinó que el compuesto base en la cerámicas de alta T_c , a saber el La_2CuO_4 , es un *antiferromagneto* con momentos magnéticos alineados colinealmente [23]. Sorprendentemente, este tipo de ordenamiento magnético también es observado en los HTS no cerámicos calcogenuros base Fe [24]. Lo sobresaliente en el caso de la cerámica La_2CuO_4 , radica en que el dopamiento con huecos, mediante sustitución de La con un elemento que posea menos electrones de valencia, suprime más fácilmente el ordenamiento AF estático que el dopado con electrones y da origen a la SC. Siguiendo la idea anterior, el trabajo se ha enfocado en el sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, un compuesto no superconductor, antiferromagnético colineal alrededor de 660 °C y estructura tetragonal simple. Diversos estudios de sustituciones atómicas se han llevado a cabo en los HTS cerámicos, pero es sorprendente que para el HTS base Cu: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, el Fe es el único dentro de todos los elementos de transición que sustituye completamente al Cu generando $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [25].

Es bien sabido que la sustitución atómica con elementos magnéticos en el sitio de la tierra rara, pueden o no suprimir al estado superconductor. Así por ejemplo, la sustitución de Pr, un ión fuertemente magnético, por Y en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, destruye completamente la SC cuando el ión Pr se ubica en la posición del Ba, pero se mantiene cuando se sustituye en el sitio del Y [7]. Esto parece suponer que la fuente principal, por decirlo de algún modo, o aquello que hace crítica la aparición de la SC, no está localizada en el plano conteniendo Y sino que puede ocupar los sitios entre las capas de BaO y CuO, específicamente en el sitio del elemento de transición. La SC emerge después de la introducción de portadores de carga positivos (huecos) que suprimen más rápidamente el ordenamiento AF estático [26]. Así, la SC en cupratos se ha logrado mediante un dopamiento progresivo que interrumpe un estado antiferromagnético, y que favorece el apareamiento electrónico. En este contexto, se seleccionó en este trabajo al sistema AF, no superconductor, $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, como prospecto para estudiar la sustitución de Fe por un elemento cuyo resultado sea el dopado con huecos y que afecte el ordenamiento AF mediante cambios en la estructura. Considerando lo anterior, se consideró al Mn como elemento de transición para sustituir al Fe por tres razones: Su radio atómico comparable al del Fe, su capacidad para acceder a estados de oxidación 3+ y 4+, así como su momento magnético relativamente menor. Estas tres marcadas diferencias atómicas son empleadas para afectar las interacciones magnéticas y estudiar su relación con el estado superconductor. El comportamiento estructural y de transporte electrónico debido a dicha sustitución, y el papel que desempeña en favorecer o no el estado superconductor son presentados y discutidos en este trabajo.

La forma en que se estructura esta tesis es la siguiente: en el capítulo 1 se aborda el estado de arte del compuesto de nuestro interés (superconductores base hierro y las propiedades que los caracterizan). El capítulo 2, describe los fundamentos teóricos para estudios de variaciones en la estructura cristalina, modelos que intentan describir los comportamientos eléctricos y magnéticos observados en óxidos cerámicos HTS y magnéticos de manera general. El capítulo 3 se enfoca en los detalles de la síntesis, así como una descripción pormenorizada de cada una de las técnicas experimentales utilizadas para la determinación tanto de propiedades eléctricas, magnéticas como de análisis composicional de superficies. Posteriormente el capítulo 4 aborda los resultados junto con la discusión y análisis correspondiente. Por último, se presentan las conclusiones del trabajo realizado. Antes del punto final se anexan algunos apéndices donde se hace una descripción de cómo se obtuvo el Refinamiento por el método de Le Bail, así como también el refinamiento por el método de Rietveld.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 1

SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO

En este capítulo se hace mención de los diversos materiales superconductores que contienen uno o varios elementos magnéticos en su estructura, desde los superconductores elementales pasando por las aleaciones, cerámicos y sistemas nanoscópicos. De manera particular, se abordan las características de los sistemas HTS cerámicos base Fe, se describen la estructura cristalina, comportamiento magnético y propiedades electrónicas.

1.1. Coexistencia de superconductividad y magnetismo

Desde el hallazgo de SC en Hg hasta la década actual, se han descubierto muchos superconductores (ver Fig. 1.1), pero sólo muy pocos presentan en su volumen magnetismo y SC simultáneamente. De acuerdo con la teoría BCS, la superconductividad (SC) y el magnetismo son dos fenómenos electrónicos mutuamente excluyentes. Sin embargo, en contra de esta teoría, se ha observado su coexistencia en ciertos materiales denominados exóticos. Hasta ahora, las condiciones bajo las cuales ambos fenómenos coexisten en un mismo volumen son inciertas. Fue en la década de los años 70's, casi 50 años después del descubrimiento de la SC en 1911, cuando se abrió el debate acerca de la coexistencia de estos dos fenómenos. Específicamente, todo inició en 1975 cuando O. Fisher, et al. [27], sintetizaron a los compuestos superconductores: RMO_6S_8 , (R = tierras raras) con T_{cs} alrededor de 1 K. El interés por estos sistemas creció y un año más tarde, se dió a conocer otra serie de compuestos (fases de Chevrel) con estequiometría similar a los anteriores: los sistemas $\text{RMO}_6(\text{S,Se})_8$ [28]. Posteriormente, en 1977 se sintetizó otra nueva clase de materiales, los RRh_4B_4 o boruros de rodio [29], que resultaron igualmente interesantes por presentar una característica común a la serie RMO_6X_8 , ($\text{X} = \text{S, Se}$), es decir, la presencia de SC a temperaturas relativamente bajas dentro de una sub-red de iones fuertemente magnéticos. Estos hallazgos fomentaron la investigación [30] para explicar cómo y porqué estos dos fenómenos opuestos, en contra de la teoría BSC, coexistían en un mismo material. Se comprendió que todos estos compuestos sin excepción, se ordenaban magnéticamente a través

de interacciones dipolares, razón por la que sus temperaturas de transiciones magnéticas eran muy bajas y de difícil acceso. Diecisiete años después, en 1994, se dio otro hallazgo importante de superconductores magnéticos: los borocarburos intermetálicos cuaternarios: RNi_2B_2C (R = Tierra rara) [31, 32], los cuales poseen una gama de propiedades entre ellas: fermión pesado [8] y la coexistencia de SC y magnetismo (R = Dy, Ho). Esta vez las temperaturas a las que se presentaban la SC y ordenamientos magnéticos eran del orden de 10 K y por tanto su origen no era de carácter dipolar sino de intercambio electrónico.

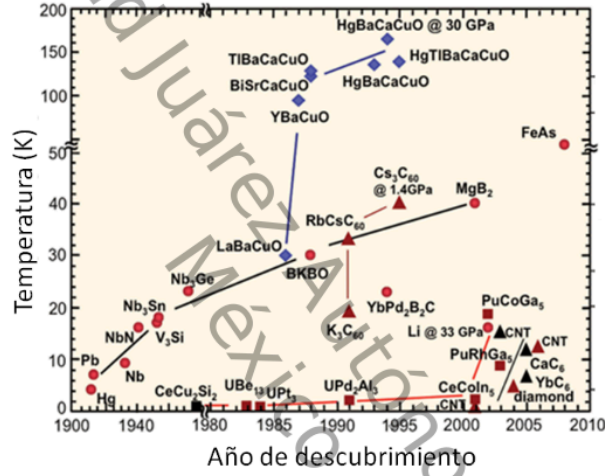


Figura 1.1: Diagrama de la evolución de la superconductividad desde 1911-2010. Los círculos rojos representan metales y aleaciones, los rombos azules a los superconductores cerámicos, los triángulos rojos a los materiales exóticos, cuadros rojos a materiales radiactivos y los triángulos negros a los sistemas nanoscópicos.

Antes del descubrimiento de los superconductores magnéticos, ya se había demostrado experimentalmente que, la introducción de impurezas de tierras raras en un superconductor producía una rápida disminución de T_c provocando que la SC desapareciera más allá de una concentración crítica del orden de 1 % [29]. Esto fue explicado mediante una aproximación teórica realizada por Abrikosov-Gor'kov (AG) [33], considerando que la dispersión de electrones por impurezas magnéticas conducía al rompimiento de pares de Cooper. Sin embargo, las predicciones de esta teoría fallan cuando se tienen altas concentraciones de momentos magnéticos de tierras raras acoplados a través de interacciones de intercambio electrónico. También se han encontrado compuestos con tierras raras poseyendo momentos magnéticos que presentan desviaciones del comportamiento predicho por AG. Uno de estos compuestos es el $CeRu_2$ donde se ha po-

dido reemplazar mas del 30 % de Ce no magnético por Gd [29], Tb [34] y Ho [35, 36], antes que la SC sea suprimida. De igual modo, se ha encontrado la ocurrencia de SC reentrante en sistemas pseudoternarios tales como el $\text{Nd}_{0.35}\text{Tb}_{0.65}\text{Ru}_2$. La reentrada a bajas temperaturas ha sido atribuida, con ciertas reservas, al hecho de que en estos materiales magnéticos diluidos existen cúmulos ferromagnéticos que se tornan inestables a bajas temperaturas [37]. Para entender la correlación de SC y magnetismo en sistemas conteniendo momentos magnéticos localizados, Gor'kov y Rusinov extendieron la teoría inicial de AG tomando en cuenta los fenómenos magnéticos cooperativos. Ellos concluyeron que el ferromagnetismo destruye la SC a través de la polarización de los electrones de conducción mediante la interacción de intercambio con los momentos magnéticos.

Ginzburg, en 1956, había señalado que la SC y el ferromagnetismo difícilmente podían coexistir en superconductores tipo I debido a la interacción magnetostática, es decir, la inducción magnética es más grande que el campo crítico del superconductor. Para superconductores tipo II con iones magnéticos, la conclusión anterior tuvo que ser modificada debido a la presencia simultánea de magnetismo y SC. Como una posible solución para este caso se consideró que el acoplamiento electromagnético entre la SC y el magnetismo provocan un *ordenamiento magnético oscilante* (en lugar de uno ferromagnético homogéneo) el cual puede coexistir con el estado superconductor. En este caso, la longitud de onda del ordenamiento oscilante es gobernada por la longitud de penetración del superconductor [38, 39]. Un mecanismo alternativo para el ordenamiento magnético oscilante fue propuesto por Anderson y Suhl [40] el cual considera la interacción de intercambio electrónico RKKY¹ como la responsable del estado magnético oscilatorio, cuya longitud de onda es controlada por la longitud de coherencia del compuesto superconductor. De este modo el ordenamiento magnético sistema, dependiendo de la separación de los momentos magnéticos, oscila entre ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Este hecho se cree puede ser el factor clave del problema de la coexistencia entre SC y magnetismo, sin embargo, existen sistemas con elementos magnéticos ordenados antiferromagnéticamente pero sin señales de SC así como también sistemas con ordenamientos ferromagnéticos y SC.

1.2. Perovskitas

1.2.1. Generalidades y Estructura

Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por lo general con elementos metálicos y no metálicos. Fueron descubiertas en 1839 por el mineralogista y químico Alemán Gustav Rose y nombradas en honor al Ruso: Count Lev Aleksevich von Perovski. Estudios estructurales han permitido identificar una gama de fases cerámicas, cada una de ellas definidas por su composición y estructura cristalina. Dentro de la variedad estructural se encuentra aquella cuya forma estequiométrica está generalizada por la estequiometría: ABX_3 , con estructura cúbica donde "A" y "B" son cationes metálicos y "X" es un anión no

¹El término RKKY proviene de los nombres de quienes formularon la teoría: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida.

metálico (generalmente oxígeno). El catión A es el de mayor radio atómico y se encuentra en el centro del cubo², el catión B ocupa los vértices de la celda, en el centro de las caras se encuentran situados los aniones (véase Fig. 1.2).

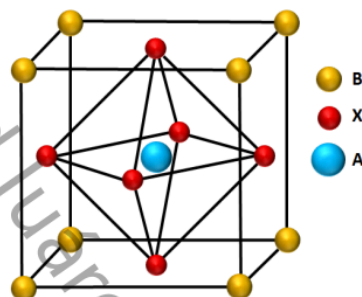


Figura 1.2: Celda unitaria cúbica primitiva de una perovskita simple con estequiometría ABX_3

Una clasificación de los sistemas que tienen estructura tipo perovskita se muestra en la Fig. 1.3. De manera general, el arreglo estructural que presentan las perovskitas ABX_3 es simple, los iones forman una estructura cúbica, con grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Cabe señalar que la fórmula estructural debe escribirse explícitamente con el número de coordinación de cada ión y para ser más específicos puede incluirse la simetría local. Por otra parte, las perovskitas ABX_3 poseen defectos puntuales en la estructura, los cuales pueden ser sustitucionales y vacancias. Los defectos sustitucionales modifican la estructura cristalina, alterando la composición química (en general varía el contenido de oxígeno). A diferencia de lo anterior, las vacancias generan un desbalance de cargas, que se compensa con la oxidación parcial de un ión [41].

Dentro de las perovskitas actualmente conocidas como $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, por mencionar algunas, se combinan elementos como bario, potasio, estroncio, calcio o por lo general elementos pertenecientes al grupo de metales alcalinos ó una tierra rara para ocupar los posiciones A y para ocupar los sitios B se combinan con los metales de transición como el hierro, manganeso, cobre, entre otros. Las posiciones X pueden ser ocupadas por elementos de la familia de los halógenos, aunque generalmente son oxígenos. Algunas perovskitas difieren de la forma y de la composición ideal; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que se encuentran en los vértices, esto provoca que exista un desplazamiento en las posiciones de los aniones X y de los cationes B. El radio iónico es el parámetro más importante que domina la estructura cristalina del compuesto iónico. La forma de estructura cúbica ideal puede ser vista como una red de octaedros BX_6 , donde todos los octaedros comparten una esquina.

²El sitio A en la perovskita simple tiene coordenadas fraccionarias $(x, y, z) = (0.5, 0.5, 0.5)$, y el sitio B en $(x, y, z) = (0, 0, 0)$.

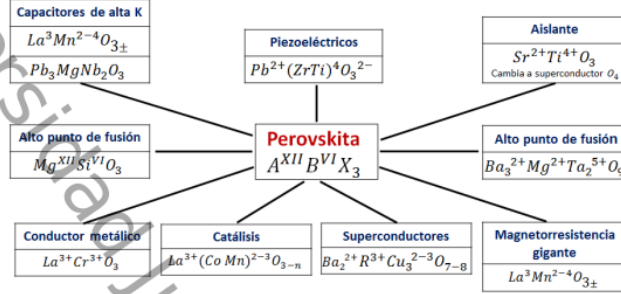


Figura 1.3: Clasificación general de las perovskitas $A^{XII}B^{VI}X_3$ de acuerdo a sus propiedades [41]

Los iones A ocupan los agujeros cubo-octaédricos entre los octaedros. Se encuentran muchos derivados de la estructura ideal y la distorsión de la estructura desde cúbicos se considera a menudo determinada por los tamaños relativos de los diferentes iones del compuesto.

1.2.2. Perovskitas y superconductividad

El descubrimiento de la SC a alta temperatura en cupratos en 1986, despertó el interés mundial en la física y la química de los óxidos de metales de transición. La observación de SC por arriba de 30 K se hizo por primera vez en el compuesto perovskita La_2CuO_4 , al sustituir $\sim 10\%$ del La por Ba [20]. Un resultado trascendente que hizo pensar en un nuevo mecanismo no fonónico y que abrió una carrera para encontrar valores más elevados de T_c . Una ruta para encontrar pistas que llevaran a nuevas ideas teóricas, consistió en dopar principalmente a átomos de las tierras raras, tanto con especies magnéticas como no magnéticas. Así, al dopar con Sr(magnético) en el sitio del La (no magnético), el compuesto, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, incrementa su T_c hasta 38 K [42] y al aplicar altas presiones (para modificar la dimensiones de la estructura de modo puro), hasta 50 K [43, 44]. Al dopar con átomos de tamaños diferentes, por ejemplo con Y en la perovskita $BaCuO_3$, se descubrió el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) con $T_c = 92$ K [44]. Dopados posteriores de Y por $R = Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er$ y Yb dieron origen a los sistemas $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con T_c entre 92 y 95 K [45]. Mediante el empleo de sustituciones atómicas también se obtuvieron los compuestos basados en Bi-Sr-Ca-Cu-O [46], con T_c de hasta 105 K en $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ [47], y óxidos de Tl-Ba-Ca-Cu-O [48] con 125 K en $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. Actualmente, el récord de la temperatura de transición superconductora lo tiene un compuesto perovskita, el $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ con 133 K a presión atmosférica (ver Fig. 1.1) pero que aumenta a 164 K bajo una presión de 30 GPa [49].

1.2.3. Propiedades electrónicas y magnéticas de las perovskitas

Las propiedades inusuales que distinguen a estos materiales de los elementos metálicos, semiconductores covalentes y aislantes iónicos se deben principalmente a la estructura estrecha de las bandas electrónicas tipo d de los elementos de transición [50, 51, 52, 53]. Esto se debe a la pequeña superposición entre los orbitales- d del metal y los orbitales- p del oxígeno. Los anchos de banda son típicamente del orden de 1 ó 2 eV. Sobre la base de las propiedades eléctricas, las perovskitas pueden clasificarse en metales, semiconductores y aislantes [54, 55]. Las propiedades asociadas al transporte de electrones en perovskitas proporcionan criterios útiles para distinguir electrones localizados e itinerantes en sólidos. En ciertos semiconductores y aislantes, los portadores de carga están localizados, y su movimiento implica un proceso difusivo. En los óxidos tipo perovskita, el comportamiento de transporte electrónico es generalmente semiconductor o aislante y pueden caracterizarse por tres modelos definidos, a saber: $\log \rho \propto T^{-1/n}$ donde $n = 1, 2$ o 4 ; (i) cuando $n = 1$ corresponde a una simple ley de Arrhenius (ver capítulo 2), que describe el comportamiento térmicamente activado debido a la brecha prohibida en el borde de movilidad, (ii) Cuando $n = 2$, el salto se conoce como salto de tipo Efros-Shklovskii; y (iii) si $n = 4$ corresponde a salto de rango variable (VRH, ver capítulo 2). La dinámica de salto es controlada por la excitación colectiva de los portadores de carga [54, 55].

La configuración estructural de la perovskita ideal (estequiometría ABX_3) consiste en una celda cúbica donde cada átomo de oxígeno es compartido por dos iones del sitio B^{3+} (formando un ángulo B-O-B de 180°), lo cual, desde el punto de vista magnético, favorece las interacciones de super-intercambio entre los cationes magnéticos B^{3+} . Este tipo de intercambio suele dar lugar a un acoplamiento antiparalelo de los momentos magnéticos del vecino más cercano. Las perovskitas tipo: $LnFeO_3$ (Ln = lantánidos), denominadas manganitas, son utilizados como materiales magnéticos tecnológicos [56] ya que presentan un momento magnético espontáneo debido a una ligera inclinación de los momentos de hierro. Del mismo modo, $LnMnO_3$, contiene principalmente iones Mn^{3+} o Mn^{4+} y muestran un comportamiento antiferromagnético o ferromagnético dependiendo del porcentaje del ión Mn^{4+} . En general, los estados magnéticos de las perovskitas son diversos y van desde el paramagnetismo de Curie-Weiss hasta el magnetismo espontáneo de Pauli. Por su composición atómica, los óxidos de metales complejos denominados perovskitas, poseen una gran diversidad estructural y un amplio rango de propiedades y fenómenos tales como: magnetorresistencia gigante [57], comportamiento multiferroico [58], transiciones magnéticas [59], superconductividad [60, 61, 62], semiconductividad [63] y piezoelectricidad [64], así como propiedades refractarias. Todo esto les permite tener aplicaciones en diversas áreas industriales y tecnológicas, por ejemplo: catálisis [65], celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC Solid Oxide Fuel Cell, por sus siglas en inglés) [66], imanes permanentes.

1.3. Sistemas HTS no cerámicos base Fe

En años recientes el estudio de compuestos con altas concentraciones de átomos de Fe ha tomado gran importancia en el ámbito de la materia condensada, esto debido al surgimiento de materiales no cerámicos superconductores basados en Fe (SCFe). En 2006, *Kamihara et al.*, descubrieron el compuesto superconductor LaOFeP [9] ($T_c = 4\text{ K}$) el cual tiene la misma estructura cristalográfica que la del sistema LaFeAsO . Significativamente, la T_c del $\text{LaFePO}_{0.94}\text{F}_{0.06}$ aumenta con el dopaje de F alcanzando 7 K [9]. También se encontró que LaNiPO alcanzó una T_c de 3 K en 2007 [67]. En enero de 2008, un grupo japonés dirigido por el Profesor Hosono descubrió que el sistema LaOFeAs dopado con F, era un nuevo superconductor con una T_c de 26 K [14, 15]. Durante el mismo año, se publicó un nuevo superconductor; el $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ con una T_c de 43 K [16]. El reemplazo del elemento La no magnético por Sm magnético conduce a un aumento grande en T_c de 26 K en $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ a 43 K en $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Esto resulta sorprendente y sugiere que, mediante el magnetismo es posible lograr valores de T_c más altos en tales oxígenoides. Por otro lado, al sustituir el La por Y o por otras tierras raras; $R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, y Tb}$ en los oxi-arseniuros $R\text{FeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ y $R\text{FeAsO}_{1-\delta}$ se obtuvieron aumentos de T_c hasta 54 - 56 K [68, 69, 70], con valores entre 60 T y 100 T. Se puede ver que la T_c observada en estos sistema $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ excede el límite superior teórico ($\sim 39\text{ K}$) predicho por la teoría BCS, dicho suceso ha proporcionado un fuerte argumento para considerar los SCFe estratificados como superconductores no convencionales. De este modo se iniciaron estudios sobre compuestos SCFe abordándose los nitrogenoides de hierro (pnictidos de hierro), los cuales contienen arsénico (tóxico), y los calcogenuros de hierro (iron chalcogenides) [17, 18], sin arsénico. La SC en este tipo de sistemas HTS no cerámicos resulta también interesante dado que una impureza magnética debería romper totalmente los pares de Cooper y por tanto la SC [71]. Además conforman actualmente la segunda familia con las temperaturas de transición superconductora, T_{cs} más altas después de los cupratos HTS cerámicos [20], fullerenos [21] y diboruros (MgB_2) [22].

1.4. Estudios sustitucionales de $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

La importancia de estudios de tipo sustitucionales puede verse en los resultados para la serie $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($R =$ elemento de las tierras raras) donde el elemento a sustituir es el átomo de tierra rara [72, 73, 61]. El dopaje de la tierra rara afecta el arreglo espacial así como las propiedades magnéticas y electrónicas. Uno de los compuestos característicos de esta serie, es el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, que posee la T_c más alta de todos y al variar su contenido de oxígeno la estructura cristalina presenta cambios en su geometría es decir, la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ depende de la concentración de oxígeno (ver Fig. 1.4). Para un alto contenido de oxígeno ($x = 7$), el sistema adquiere la estructura ortorrómbica, es no magnético y superconductor [74]. En cambio para un bajo contenido en oxígeno, la fase más estable es tetragonal y semiconductora ver Fig. 1.4. La transición estructural sucede debido a un ordenamiento de los átomos de oxígeno en el plano basal de $\text{Cu}(1)$.

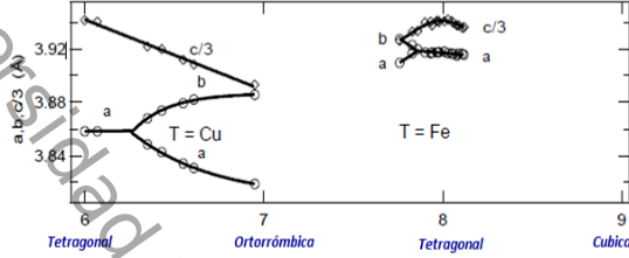


Figura 1.4: Estructura en función del contenido de oxígeno para $\text{YBa}_2\text{T}_3\text{O}_x$ con $\text{T} = \text{Cu}$ y Fe [75]

Este ordenamiento provoca la formación de cadenas de oxígeno a lo largo del eje- b , alternadas con filas carentes de él, lo cual aumenta la periodicidad del parámetro de red- a . La preferencia de ordenarse en cadenas a lo largo del eje- b se debe a que disminuye su energía electrónica [76]. El ordenamiento en cadenas provee la configuración de menor energía, si consideramos que la interacción de pares de oxígeno a lo largo del eje- a es despreciable y que una coordinación para el Cu de dos o cuatro es más favorable que una coordinación tres. Estudios sustitucionales revelan que el plano que contiene el ión de Cu se puede identificar como promotor del carácter conductor del material [77]. Por otra parte, la presión al igual que el contenido de oxígeno, incrementa la temperatura de transición superconductora (ver Fig. 1.5) [78]. Por otra parte, estudios experimentales de la sustitución de Cu por un catión, indican que la red de Cu-O está vinculada con la SC en los cupratos. Mediante el análisis de tamaños iónicos y estructura orbital se determinó que los elementos metálicos $3d$ son candidatos favorables para la sustitución del Cu [79]. En este sentido, el Fe fue propuesto para estudiar el efecto del carácter magnético en las propiedades electrónicas y magnéticas de dichos sistemas, surgiendo así la serie $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Tierra rara e Y}$ [79, 80, 81, 82]).

1.5. $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$: Generalidades

Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$, dependen fuertemente del ión de tierra rara (R). Estos sistemas base Fe presentan un comportamiento diferente a los análogos de Cu , lo cual ha sido corroborado en todos los estudios sustitucionales de la tierra rara en la serie $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ que van desde estructurales hasta fenómenos electrónicos y magnéticos. Así por ejemplo, en los casos de $(\text{La, Nd, Sm, Gd})\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$ presentan una estructura no de triple perovskita sino cúbica [80]. En contraste, el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ cuya estructura es una triperovskita tetragonal. Por otro lado, desde el punto de vista electrónico/magnético, los sistemas $(\text{Y, Dy, Ho, Tb})\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$ son semiconductores antiferromagnéticos, posiblemente por la diferencia de radios atómicos entre R^{3+} y Ba^{2+} que favorece la estructura triperovskita, mientras que $(\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd})\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$ son cuasi aislantes

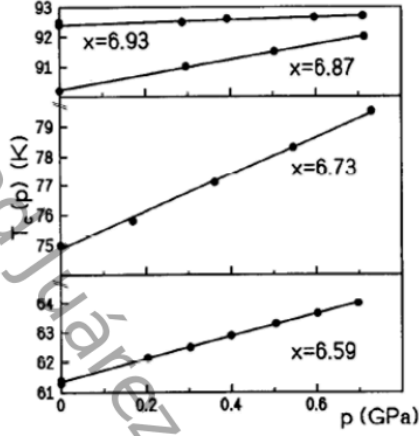


Figura 1.5: T_c (P) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ con $x = 6.59, 6.73, 6.87$ y 6.93

paramagnéticos con estructuras cúbicas debido a la similitud de radios iónicos entre R^{3+} y Ba^{2+} . Se ha propuesto que para R con radios más pequeños que el Gd, los sistemas $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$ poseen estructuras con características no cúbicas y sin presencia de iones Fe^{4+} [80]. La existencia de un análogo base Fe del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fue señalado primero en dos artículos [26, 39], los cuales no reconocieron apropiadamente el carácter triperovskita de la estructura y reportaron parámetros incorrectos de la celda unitaria. La estequiometría y parámetros correctos fueron encontrados por Karen *et al* [12].

Un ejemplo es la estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($7.8 < x < 8.1$) no experimenta modificaciones considerables en presencia del oxígeno no estequiométrico, dado que tiene una estructura cristalina tetragonal la cual solo presenta variaciones despreciables en los parámetros de red. De este modo una pequeña modificación en la dimensión de la celda, que es consistente con la pequeña variación en el contenido de oxígeno, puede ser relacionada con la situación con la que el oxígeno adicional es atraído en sitios generados por defectos [83]. En su nuevo sitio, el oxígeno puede inducir una pequeña variación en la dimensión de la celda pero sin modificar la simetría y estructura de la celda unitaria.

1.5.1. Comparación entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Se ha visto que sustitución completa de Cu^{2+} por Fe^{3+} en $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{tierra rara}$), conduce a $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [84, 85]. El estudio de compuestos libres de Cu con estructuras similares a la del superconductor

cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es importante para comprender porqué el Cu juega un papel especial en la SC de alta temperatura crítica. Además, los cambios estructurales inducidos por la sustitución del Cu por otro metal de transición pueden ayudar a identificar los factores que favorecen la formación de la estructura triple perovskita, la cual estabiliza de un modo eficiente los estados de alta oxidación del Cu en los planos de Cu coordinado piramidal de base cuadrada [86]. La fase del sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (**YBFO₈**) es hasta ahora el único ejemplo análogo al superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (**YBCO₇**) donde los átomos de Cu son completamente reemplazados por los átomos de Fe, mientras que los sitios de Y y Ba permanecen intactos [25]. El sistema YBFO₈ tiene una estructura tipo triple perovskita, con celda unitaria tetragonal y grupo espacial de simetría $P4/mmm$ [85], muy similares a los de YBCO₇ (ver Fig. 1.6). La diferencia estructural principal entre YBCO₇ e YBFO₈ surge como consecuencia de la diferente composición y ordenamiento atómico de las capas CuO_x y FeO_2 .

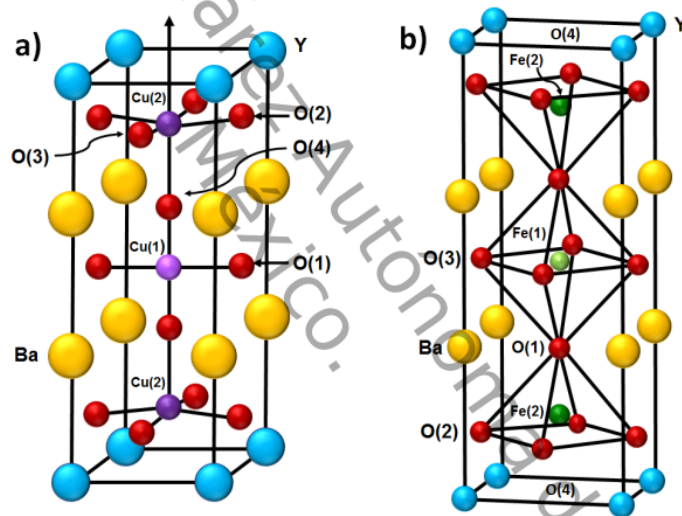


Figura 1.6: Comparación de las celdas unitarias de los sistemas a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e b) $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$. Note que ambas poseen una celda tetragonal con sitios Cu(1) y Cu(2) similares a Fe(1) y Fe(2) pero con una coordinación diferente para Cu(1) y Fe(1), el primero 4 planar cuadrada y el segundo octaédrica.

Esta diferencia significativa provocada por el hierro, es a la vez, una consecuencia de la ocupación completa de los oxígenos de las capas, resultando en ocho oxígenos en lugar de siete. Otra consecuencia, de la ocupación completa de los sitios de oxígeno es que los iones de Ba tienen una coordinación doce

(cuboctaedral) en el compuesto con hierro, en lugar de diez [85]. La celda tetragonal del YBFO_8 posee dos sitios de hierro denominados $\text{Fe}(1)$ y $\text{Fe}(2)$, ver Fig. 1.6b. El primero se sitúa en el centro de la celda y tiene coordinación octaédrica con los oxígenos denominados $\text{O}(1)$ y $\text{O}(3)$. Esto es completamente distinto al caso del YBCO_7 donde el $\text{Cu}(1)$, en el centro de la celda, posee coordinación cuadrada planar con cuatro oxígenos mientras que el $\text{Cu}(2)$ situado en el plano CuO_2 tiene una coordinación de cinco base piramidal cuadrada [87]. El segundo hierro tiene dos sitios cristalográficamente equivalentes, uno cercano a la base y el otro a la parte superior de la celda. Su coordinación con los oxígenos denominados $\text{O}(1)$ y $\text{O}(2)$ es de cinco y forman con ellos una pirámide de base cuadrada con el $\text{O}(1)$ en la cúspide. Las vacancias de oxígeno ($\delta < 0$) se forman en el plano del $\text{Fe}(1)$, específicamente en el $\text{O}(3)$ y el exceso ($\delta > 0$) en los oxígenos $\text{O}(4)$ localizados en el medio de la base y parte superior de la celda [85]. Debido a la ocupación completa de los sitios de oxígeno en las capas $\text{Fe}(1)\text{O}_2$, arriba y debajo del plano de BaO , la coordinación del Ba es de doce.

La estequiometría del oxígeno en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ puede variar por una cantidad muy pequeña δ . Dicho exceso por fórmula unidad, se localiza generalmente entre $-0.2 < \delta < 0.1$, aprox. [83]. La diferencia de oxígenos entre YBFO_8 y YBCO_7 radica en el número de estos átomos en el plano basal de la celda unitaria del YBFO_8 . Por otro lado, la fase principal ($\delta = 0$) de $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es tetragonal, un exceso de oxígeno ($0 < \delta < 0.15$) mantiene la tetragonalidad, y deficiencias de oxígeno entre ($-0.2 < \delta < 0$) torna ortorrómbica a la celda. Desde el punto de vista magnético, *Karen et al.* estudió la estructura magnética del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ utilizando difracción de neutrones y encontró que el orden antiferromagnético (AFM) de largo alcance en YBFO_8 se produce a $T_N \sim 660 \text{ K}$. De igual modo encontró que los momentos magnéticos de los dos hierros, $\text{Fe}(1)$ y $\text{Fe}(2)$, son iguales [75]. Además, la variación del contenido de oxígeno es demasiado pequeña como para afectar las interacciones de intercambio electrónico, significativamente [75]. Estudios estructurales de la fase no estequiométrica, $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, han demostrado que el oxígeno extra se encuentra en la capa de los cationes de Y [88]. Por otra parte, los iones de Y del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pueden ser reemplazados por la mayoría de los elementos de tierras raras sin cambios drásticos de la estructura [89] (excepto: Nd, Pr y La [90]). La sustitución parcial de muchos tipos de metales por Cu en YBCO_7 se han llevado a cabo con el fin de mejorar las propiedades superconductoras, pero no se han encontrado resultados favorables. Entre los metales que han sido sustituidos se encuentran el Co [91] y Ni [92] por mencionar algunos. El Co, de todos los metales de transición, es el más compatible con la estructura del tipo YBCO_7 , el Co es capaz de sustituir aprox. $\frac{1}{3}$ de los átomos de Cu en YBCO_7 en detrimento del estado superconductor [94]. De igual modo, considerando la semejanza dimensional que guarda el Co con Fe, el Co también se ha sustituido sólo parcialmente en la estructura del YBFO_8 .

La sustitución de Co en YBFO_8 puede afectar la estabilidad de la estructura mediante geometrías de coordinación fijas. El átomo de Co es perfectamente adecuado para ambientes octaédricos y piramidal de base cuadrada, la distribución aleatoria se logra sobre los sitios de Fe en la estructura de YBFO_8 . Los iones de Fe y Co son trivalentes, en sus estados de alto espín (High Spín), y la disposición AFM de la

estructura principal se mantiene a lo largo de la gama de soluciones sólidas. Una cantidad creciente de Fe tetravalente en un equilibrio redox interno favorece la valencia de Co cerca de $3+$ cuando se aumenta la concentración de Co mientras que, una cantidad decreciente de iones Fe experimenta la carga adicional de los oxígenos añadidos en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0.47$. Esto parece derivarse del hecho de que el radio de un solo enlace de Co^{3+} es menor que el de Fe^{3+} . La tendencia resultante a contraer tanto la base piramidal cuadrada como el octaedro no es favorecida por el átomo de bario.

Para YBCO_7 se puede establecer una situación diferente: Aquí el número de coordinación 4 (CN_4) para Cu, en lugar de CN_6 para Fe, permite enlaces más largos, y, de hecho, la longitud de un sólo enlace de $\text{Co}^{2+}-\text{O}$ es ligeramente más larga que la de $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$. Por lo tanto, el Co puede sustituir a Fe y Cu en ambas estructuras, pero la distinción importante es que es Co^{3+} que constituye el sustituyente en YBFO_8 , mientras que Co^{2+} es el sustituyente predominante en YBCO_7 [94]. Una extensión de estos argumentos podría explicar por qué es muy escasa la sustitución de cobre por el hierro en YBFO_8 [95]. En el caso del dopaje con Ni, se ha encontrado que la incorporación de una pequeña cantidad en la celda del YBFO_8 no transforma sustancialmente la estructura tetragonal de la fase primaria, ya que sólo se observan pequeños cambios en los parámetros de la red [92]. También se observó, mediante DRX, que la intensidad de la reflexión principal se hace gradualmente más pequeña, lo que significa que la tendencia hacia la orientación preferencial de un eje se debilita a medida que aumenta el contenido de Ni. Esto se debe a que la mayor parte del Ni se incorpora en entornos octaédricos o piramidales cuadrados en la red YBFO_8 al sustituir al Fe. El límite de solubilidad de Ni en YBFO_8 es de $x = 0.3$ bajo la condición de una atmósfera de oxígeno adecuada. La estructura del $\text{YBa}_2\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{8+w}$ (YBFNO) presenta pequeños cambios debido a que los parámetros de red gradualmente se hacen más pequeños a medida que el contenido de Ni aumenta. La disminución de los parámetros se debe a que el radio del ión de Ni es menor que el Fe. No se han reportado estudios de propiedades magnéticas en el caso de la sustitución de Ni. En la actualidad, estudios experimentales sobre el dopaje de Mn en la posición de Fe en el sistema YBFO_8 , no han sido reportados [92].

50 Desde el punto de vista de las propiedades de transporte electrónico, Felner *et al.* observó que la conductividad eléctrica en YBFO_8 es de tipo p [75, 84]. En el sistema YBCO_7 la estructura de bandas esta determinada por la estructura electrónica de la cadenas de CuO_{2+y} y de los planos de CuO_2 . En los planos CuO_2 cada ión de Cu esta 5 deado por cuatro iones de O. Al considerar la existencia de una hibridización de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ del Cu con los orbitales $2p\sigma$ del O se obtiene un proceso virtual de hopping que involucra estados doblemente ocupados de huecos en los iones Cu, resultando en una interacción antiferromagnética de superintercambio entre huecos de Cu vecinos. Las diferencias entre el semiconductor YBFO_8 y el superconductor YBCO_7 se observan especialmente por la ausencia o presencia de electrones en las bandas de conducción al nivel de Fermi. Para el superconductor YBCO_7 , las bandas de valencia están ubicadas a través del nivel de Fermi. No sólo la intensidad de los picos en el nivel de Fermi, sino que también el área de pico entre el rango de 0.2 y 0.0 eV (ver Fig. 1.7).

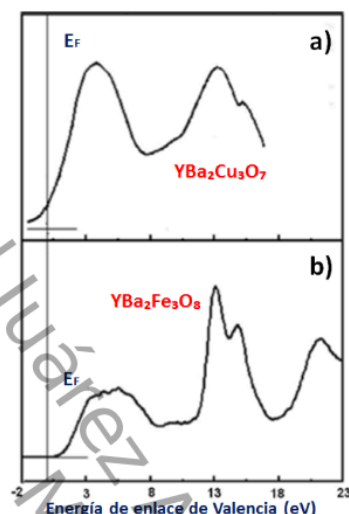


Figura 1.7: Espectro de XPS de la banda de valencia de : a) YBCO₇, b) YBFO₈.

Como puede verse en la Fig. 1.7, el espectro para YBCO₇ consta de tres bandas principales centradas alrededor de 4, 13 y 15 eV. Los espectros de bajo nivel de núcleo pueden estar asociados con la excitación de un electrón de la valencia iónica de Y, Ba, Cu y O, ya que los niveles de energía de los estados son aprox. 2.8 eV para Cu3d, 6.0 eV para Y4d, 7.0 eV para O2p, 10.0 eV para Ba5p, y 23.1 eV para O2s. Se puede observar a partir de la estructura de los espectros de banda de valencia de YBCO₇ que la capa Cu-O o la cadena Cu-O dominan las propiedades electrónicas ya que la banda asociada con la hibridación de Cu3d con O2p es la más próxima al nivel de Fermi [96]. En el caso del YBFO₈, Zhang et al, observó que presenta cuatro bandas principales centradas alrededor de 5, 13, 15 y 20 eV. El pico a 5 eV por debajo del nivel de Fermi se puede asignar razonablemente a la hibridación de Fe3d (1.0 eV) y Y4d (6.0 eV) con O2p (7.0 eV). Las estructuras de banda de 13 y 15 eV pueden ser debidas a la hibridación de Ba5p (10.1 eV) con O2s (23.1 eV), y la estructura de banda de 20.5 eV se debe a la hibridación Y4p (23.3 eV) con O2s (23 eV). Se puede ver que la capa de Fe-O o la cadena de Fe-O en la estructura cristalina domina las propiedades electrónicas de YBFO₈ ya que la banda asociada con la hibridación de Fe3d con O2p es la más cercana al nivel de Fermi del sistema. Los espectros para YBCO₇ y YBFO₈ son similares, hay dos bandas centradas alrededor de 13 y 15 eV, tanto YBCO₇ como YBFO₈ tienen átomos Ba y O y su estructura cristalina y electrónica son similares.

En el $\text{YBaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$ la banda de valencia y la de conducción están separadas por una brecha prohibida de energía no mayor a 3 eV, lo que indica un sistema tipo semiconductor.

1.6. Objetivos

1.6.1. General

Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del sistema: $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ dopado con Mn.

1.6.2. Específicos

1. Sintetizar policristales de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, con $x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25 .
2. Determinar los cambios de la celda cristalina debido a la sustitución de Mn por Fe en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, con $0 \leq x \leq 0.25$.
3. Medir y analizar las curvas de resistividad vs temperatura de cada una de las muestras a diferentes concentraciones de Mn, con la finalidad de detectar el mecanismo de conducción así como alguna señal de superconductividad.
4. Realizar mediciones de magnetización y de susceptibilidad magnética como función de la temperatura y del campo magnético aplicado para determinar el tipo de ordenamiento magnético así como el comportamiento del momento magnético en función del contenido de Mn en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$.

1.7. Justificación

Existe un problema abierto en la física del estado sólido: la coexistencia de la SC y el magnetismo, dos fenómenos mutuamente excluyentes desde el punto de vista de la teoría BCS. Ésta predice que los electrones apareados conocidos como pares de Cooper poseen espines opuestos, por lo cual no pueden dar origen a estados ordenados magnéticamente. Para sistemas que no siguen la teoría convencional BCS, como los cupratos superconductores de alta T_c , los electrones $3d$ del Cu pueden estar localizados en un estado antiferromagnético cuando se tiene bajo dopaje electrónico o pueden formar parte de un estado superconductor (alto dopaje), pero ambos fenómenos no coexisten [3, 4]. El fenómeno de la SC en materiales que contienen momentos magnéticos localizados ha sido explorado teórica y experimentalmente; sin embargo, la coexistencia de ambos fenómenos sigue siendo un tema de debate. Actualmente, se sostiene que en un superconductor antiferromagnético, las impurezas no-magnéticas causan el rompimiento de los pares de Cooper [97], mientras que en un superconductor no-magnético éstas no afectan la SC [40]. Las investigaciones en esta área han demostrado que bajo ciertas circunstancias, los fenómenos magnéticos

cooperativos, además de coexistir con la *SC* en ciertos sistemas, pueden incluso servir como mediadores para el desarrollo del estado superconductor. Esto último ha dejado ver la necesidad de redireccionar las ideas sobre la forma en que el magnetismo afecta al estado superconductor.

Una interrogante en este tópico es la secuencia en la que surgen la *SC* y el magnetismo en los sistemas base Fe. Un caso particular y de gran interés atañe a los sistemas $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R = tierra rara); sustituir los iones de Cu por Fe para dar origen a la serie $R\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$. Las siguientes preguntas son medulares: ¿Porqué razón persiste el magnetismo ni se observa superconductividad en la serie $R\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ cuando varía el contenido de oxígeno tal como sucede en la serie $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$? ¿Existe algún otro parámetro de control, por ejemplo: la presión o sustitución de otro elemento distinto al O, que podría llevar a la desaparición del estado magnético en los compuestos $R\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$? De gran interés es el caso $R = \text{Y}$, un elemento no magnético, con el que se genera $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, un compuesto que mantiene magnetismo pero no es superconductor. En este proyecto de investigación se aborda el estudio del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, donde el Fe es sustituido por Mn, buscando disminuir el magnetismo de la estructura y sus interacciones para analizar su impacto en sus propiedades electrónicas, principalmente en la ausencia del estado superconductor.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se presentan los aspectos teóricos utilizados para estudiar la evolución estructural y magnética de las cerámicas base hierro, $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, objeto de interés de este trabajo de investigación.

2.1. Estructura espacial vs propiedades electrónicas

Es bien sabido que entre la estructura y las propiedades electrónicas de un material hay una fuerte correlación. La modificación de una de ellas conlleva cambios en la otra. Esto ha dado paso al estudio de materiales bajo dopamiento con átomos cuya configuración electrónica y dimensiones son seleccionados para generar cambios ya sean grandes o pequeños en tales propiedades. El dopado atómico puede modificar ligeramente los parámetros estructurales y esto puede afectar significativamente las bandas electrónicas y de allí sus fenómenos asociados a la dinámica electrónica. A continuación, se muestra un ejemplo típico de cómo esto puede suceder.

2.1.1. Distorsión de Peierls

Consideremos un anillo infinito de átomos con espaciamiento a , en el que la integral de salto es β y la energía de un sitio es cero. La ecuación de dispersión, utilizando el modelo de amarre fuerte (aquél que considera un potencial periódico y electrones localizados), es $E(k) = 2\beta \cos(ka)$. Supongamos que ahora movemos cada segundo átomo de manera que haya ahora dos integrales de saltos β_1 y β_2 en la celda unitaria, como se muestra en la Fig. 2.1. Esto es similar a una distorsión de una celda por dopado homogéneo. Puede verse que el periodo de la cadena se duplica y, por lo tanto, la zona de Brillouin se extiende desde $-\pi/2a$ a $+\pi/2a$. Dejamos que $|m,1\rangle$ y $|m,2\rangle$ denoten los estados atómicos de los átomos 1 y 2 m -ésima celda unitaria. Los eigen estados de la cadena se expresan ahora, usando el teorema de Bloch,

como:

$$\psi_k^{(n)} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ik2ma} (c_1^{(n)}(k)|m,1\rangle + c_2^{(n)}(k)|m,2\rangle) \quad (2.1)$$

donde $c_1^{(n)}(k) e^{ik2ma}$ y $c_2^{(n)}(k) e^{ik2ma}$ son los coeficientes de estados atómicos $|m,1\rangle$ y $|m,2\rangle$. Al insertar estos eigen estados en la ecuación de Schrödinger $H\psi_k^{(n)} = E_k^{(n)}\psi_k^{(n)}$, obtenemos las siguientes ecuaciones seculares:

$$(\beta_1 e^{-ik2ma} + \beta_2)c_2^{(n)}(k) = E_k^{(n)}c_1^{(n)}(k) \quad (2.2)$$

$$(\beta_2 + \beta_1 e^{ik2ma})c_1^{(n)}(k) = E_k^{(n)}c_2^{(n)}(k) \quad (2.3)$$

que conducen a la siguiente ecuación para las energías:

$$E_k^{(n)} = \pm((\beta_1 - \beta_2)^2 + 4\beta_1\beta_2 \cos^2(ka))^{1/2} \quad (2.4)$$

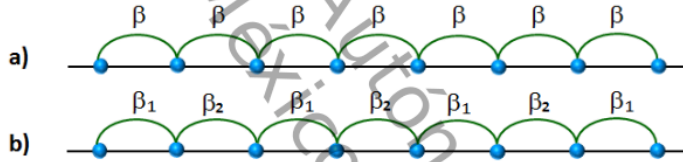


Figura 2.1: Distorsión de Peierls. (a) Muestra un anillo infinito perfecto en el cual todas las integrales de enlace del vecino más cercano y de salto son las mismas. (b) Un anillo infinito distorsionado en el que el segundo átomo se mueve a la derecha de modo que ahora hay dos integrales de salto, β_1 y β_2 , y el periodo del anillo se duplica.

Estas energías forman las bandas que se muestran en la Fig. 2.2, y se observa que se abre una brecha en los límites de la zona de Brillouin $k = \pm \pi/2a$ de magnitud $2|\beta_1 - \beta_2|$. Si el número de electrones por átomo es uno, la banda de energía de la cadena original no distorsionada está llena a la mitad, y el vector de onda de Fermi es $k_F = \pm \pi/2a$ después de la distorsión, la banda inferior mostrada en la Fig. 2.2 se llena y la banda ascendente está vacía. Esto tiene dos consecuencias: La primera es que la suma de las energías de los estados electrónicos ocupados es menor en la cadena distorsionada porque la brecha posiciona las energías de los estados cerca de k_F . La segunda es que la cadena lineal es transformada de un metal a un aislante.

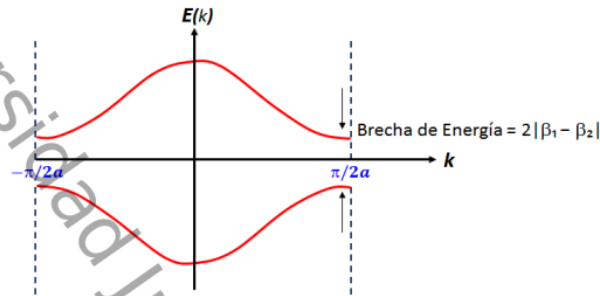


Figura 2.2: Bandas de energía para la distorsión. Obsérvese el intervalo de energía de magnitud $2|\beta_1 - \beta_2|$ en los límites de la zona de Brillouin $k = \pm \pi/2a$.

Es interesante señalar aquí, que existe una fuerte relación entre lo que sucede a la estructura reticular de un material y la topología de las bandas electrónicas que lo definen. Una cambia a la otra y viceversa. Existen diferentes rutas para alterar la estructura espacial de un material: aplicación de presión externa, dopado, altas temperaturas entre otras. Cada una de ellas posee la capacidad de alterar significativamente las distancias interatómicas y por tanto las interacciones lo cual se refleja como cambios en la estructura electrónica. Esto es útil cuando se desean probar teorías que intentan explicar fenómenos asociados a los materiales. En este trabajo, se optó por el dopaje con un metal de transición para indagar tanto estructural como magnéticamente al sistema YBFO. Los cambios en la estructura son investigados mediante difracción de Rx.

2.2. Difracción de Rx

Una técnica muy conveniente para estudiar el comportamiento de la estructura reticular de los sistemas cristalinos y/o policristalinos al ser dopados, es la difracción de rayos x (DRX). Esta técnica es útil para realizar análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas, así como de apoyo para la determinación de la estructura espacial de un material cristalino. Difracción es dispersión más interferencia. El principio se basa en la dispersión elástica de los rayos X y su interferencia al interactuar con un material. Ocurrida dicha interacción el haz emergente contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su trayectoria. Los cristales, por su estructura periódica, dispersan elásticamente los rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. El análisis del haz difractado es así muy valioso para el estudio estructural y la teoría que hay detrás es relativamente sencilla.

La dispersión más interferencia constructiva/destructiva de la difracción está gobernado por la ley de Bragg (ver Fig. 2.3). Cuando un haz de rayos X monocromático interacciona con un cristal, este se dispersa, es decir, experimenta un cambio de dirección en su vector de onda. Posteriormente, debido a la interferencia constructiva/destructiva, los haces van formando el patrón de difracción característico del sistema. La deducción geométrica de ley de Bragg utiliza haces dispersados elásticamente (reflexión) y su diferencia de caminos ópticos (ver Fig. 2.3).

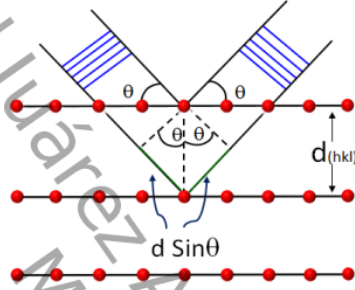


Figura 2.3: Representación esquemática para la obtención de la ley de Bragg.

Donde n es el orden de la difracción, generalmente igual a uno, d_{hkl} es la distancia interplanar del plano difractante (hkl) y θ , el ángulo de dispersión.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.5)$$

Aspectos de la teoría de DRX, incluye cómo dispersa un electrón, cómo dispersa un átomo y cómo dispersa una celda a los rayos x. La ecuación general del espaciamiento entre planos cristalinos para cada tipo de celda está dado por:

$$d_{hkl} = [Vh^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2\sin^2\gamma + 2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)]^{-1/2}$$

donde V es el volumen de la celda y está dado por:

$$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}$$

Para el caso particular del sistema tetragonal, como el del sistema de interés en este trabajo, es:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}},$$

y

$$V = a^2c.$$

2.2.1. Refinamiento por el Método de Rietveld

El resultado de DRX es un difractograma que contiene información cristalográfica del sistema, para su análisis se utiliza la técnica de refinamiento por el método de Rietveld. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción, utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

Posteriormente los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Para la determinación de la estructura cristalina, el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad para determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los softwares que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. Para este trabajo se ha utilizado el software Fullprof, dado que el archivo de entrada (en el cual son ingresados la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento) resulta más amigable que los correspondientes a los otros programas mencionados.

Fundamento teórico

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (2.6)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i -ésimo patrón de difracción, respectivamente. $w_i = 1/y_i$ es el peso respectivo de cada una de las intensidades mientras que la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los

$|F_k|^2$, donde F_k son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo. La ecuación para las intensidades calculadas es:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (2.7)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, K representa el conjunto de índices de Miller: $h\ k\ l$, para una reflexión de Bragg, L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo-Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría. $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$, O_k es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano Parrish de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala, F_k es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.8)$$

donde: $h\ k\ l$ son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X, y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto. Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea. Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales (representados por el vector $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$), se aplica una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de parámetros (el vector $P' = \{p'_1, p'_2, \dots, p'_n\}$) que minimiza la cantidad S . Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización, refina el vector P al vector P' , pero no agrega información de la que no fue originalmente ingresada.

2.3. XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)

La técnica de espectroscopía de electrones fotodispersados es útil para indagar sobre la composición atómica superficial de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que

conforman al sistema analizado. Esta técnica mide la energía cinética de los electrones que son emitidos por la materia, como consecuencia de un bombardeo de partículas de radiación ionizante o de alta energía.

La Fig. 2.4 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía conocida como $h\nu$ desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K de energía E_b .

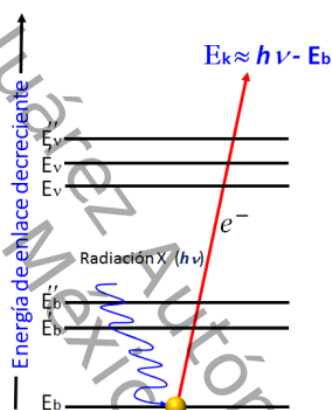


Figura 2.4: Esquema del proceso de XPS.

La reacción se representa por:



donde A puede ser un átomo, una molécula o un ión y A^{+*} es un ión electrónicamente excitado con una carga positiva más que A . La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación:

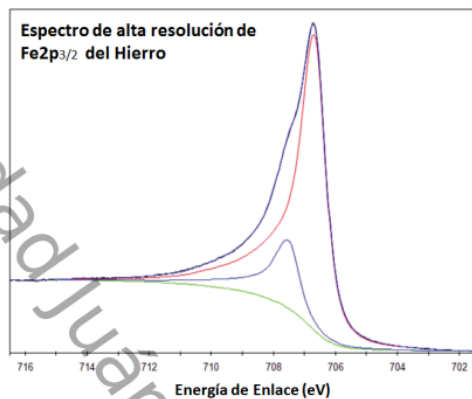
$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (2.10)$$

En esta ecuación, w es la función de trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se emite y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital al ser emitido.

En un análisis de XPS se realiza un barrido amplio del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se analizan con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV. Dentro de las características de los espectros XPS existe un aumento del ruido de fondo cuando se incrementa la energía de enlace. Esto se debe a, que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía mediante colisiones inelásticas dentro del sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar. Sobre el ruido de fondo de este espectro se observan: máximos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, máximos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger. Las emisiones Auger se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X. Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos).

Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones. Los registros XPS aportan gran información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada máximo para los diferentes elementos. Introduciendo los factores de corrección apropiados se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He). Un ejemplo de la interpretación de los espectros XPS se muestra a continuación para el Fe. En la Fig. 2.5 se observa que en la región $Fe2p$ se ha dividido de manera significativa los componentes espín-órbita ($\Delta_{metal} = 13.1 eV$). Los picos $Fe2p$ tienen forma asimétrica para el metal. Un espectro bien resuelto para el metal $Fe2p_{3/2}$ muestra desdoblamiento multiplete.

En la Fig. 2.6 los máximos correspondientes al óxido de Fe se desplazan de manera significativa a una energía de enlace mayor que en el metal. Los compuestos de Fe se pueden reducir mediante pulverización de iones Ar, incluso a energías iónicas relativamente bajas y pueden ser descritos como de alto o de bajo espín (por efectos del campo cristalino). Los compuestos con Fe (III) son siempre de alto espín, dando lugar a espectros complejos $Fe2p$ multiplete [100] y para los compuestos con Fe (II) pueden ser de alto o bajo espín [100]. El espectro de $Fe2p$ de alto espín (por ejemplo, FeO o $FeCl_2$) exhibe el desdoblamiento multiplete complejo y tienen características satélite (ver Fig. 2.6). Los compuestos de bajo espín (por ejemplo FeS_2) no muestran características de división o de satélite multiplete. Es posible distinguir los estados de oxidación de Fe utilizando características de satélite de $Fe2p$.

Figura 2.5: Espectro XPS para el orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$.

2.4. SEM (Scanning Electron Microscopy)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, conocida también como SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy) agrupa un conjunto de técnicas que permiten la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies sólidas mediante imágenes con diferente grado de resolución. Los electrones acelerados en un MEB llevan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa en forma de una variedad de señales producidas por las interacciones de electrones de la muestra cuando los electrones incidentes se frenan en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes de MEB), electrones retrodispersados (BSE: Back Scattered Electrons), electrones retrodispersados difractados (EBSD: Diffracted Back Scattered Electrons que se utilizan para determinar las estructuras cristalinas y las orientaciones de minerales), fotones (rayos X característicos que se utilizan para el análisis elemental y continuo), luz visible (cátodoluminiscencia-CL) y el calor.

Los electrones secundarios y electrones retrodispersados se utilizan comúnmente para las muestras de imagen, los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y la topografía de las muestras y los electrones retrodispersados son más útiles para ilustrar contrastes en la composición en muestras de múltiples fases (es decir, para discriminación de fase rápida). La generación de rayos X es producida por choques inelásticos de los electrones incidentes con los electrones en orbitales discretos de los átomos en la muestra. El análisis MEB se considera que es "no destructivo"; es decir, los rayos X generados por la interacción de electrones no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente.

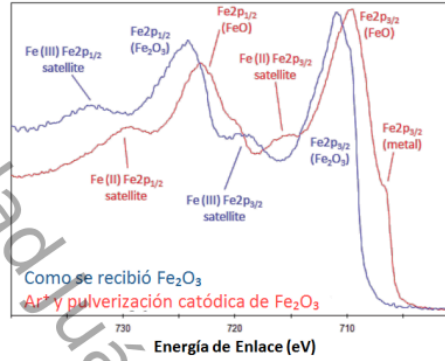


Figura 2.6: Espectros del Fe2p de como se recibió Ar^+ y pulverización catódica de Fe_2O_3 .

2.5. Propiedades magnéticas de la materia

2.5.1. Magnetización

La transición de un material del estado normal al superconductor puede ser percibida a partir de mediciones de magnetización en función de la temperatura; esto debido a que efecto Meissner expulsa el campo magnético externo. En el caso de los superconductores tipo I, el efecto Meissner implica:

$$M = -H \quad (2.11)$$

Utilizando la relación entre campos magnéticos externos e inducidos: $B = \mu_o (M + H)$ se tiene que $B = 0$, y para un material isotrópico, la susceptibilidad magnética es igual a -1 ya que $\chi = M/H$, que en general es un tensor. Es claro que la magnetización no puede ir aumentando indefinidamente con el campo, sino que hay un límite donde el material deja de ser superconductor, cuando el campo externo sobrepasa al campo crítico H_C . En el caso de los superconductores tipo II, la expulsión del campo externo es gradual y no abrupta con dos campos críticos en lugar de uno; la región entre ambos se denomina de vórtices. Las mediciones de magnetización vs temperatura en un campo magnético aplicado constante, así como magnetización vs campo aplicado a temperatura constante, son muy útiles para determinar tanto las temperaturas de transición magnética o superconductora como los tipos de ordenamientos. La técnica empleada en el caso de mediciones M vs T consiste en realizar ciclos de enfriamiento sin y con campo aplicado denominados ZFC (zero field cooling) y FC (field cooling). En la Fig. 2.7 [101], se puede observar el comportamiento típico de la magnetización en función de la temperatura para un material superconductor cuando está en presencia de un campo magnético externo. Se han graficado los procesos ZFC y FC que se discuten a continuación.

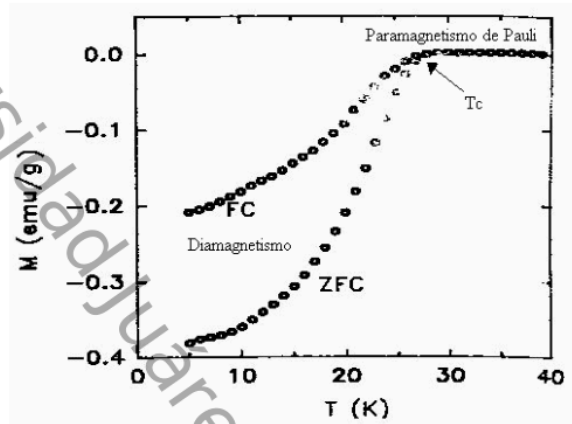


Figura 2.7: Curva característica M vs T para un material superconductor (la curva en particular es del compuesto Rb_3C_{60}) [102].

Procesos Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC)

El proceso ZFC consiste en enfriar primero la muestra y posteriormente aplicar el campo magnético externo. La aplicación del campo externo genera corrientes de apantallamiento que expulsan al campo externo de tal modo que, si está por debajo de su valor crítico, no puede penetrar más allá de un valor dado por la longitud de coherencia. En la Fig. 2.8a, puede verse como el campo magnético penetra a la muestra sin alcanzar el centro de la misma, esto debido a que el campo es muy débil. A medida que la magnitud del campo aplicado se va incrementando, la penetración es tal que alcanza el centro de la muestra. En este punto, se obtiene una saturación de la corriente máxima inducida, que es la corriente crítica J_c [103], ver Fig. 2.8b. Si el valor del campo magnético se duplica, éste logra penetrar aún más a la muestra pero las corrientes inducidas seguirán generando la misma J_c , debido a que la muestra ya se encontraba saturada. Si se quita el campo magnético, sin dejar de enfriar la muestra, las corrientes permanecerán en el material.

En el proceso FC, a diferencia del proceso ZFC, el campo magnético se aplica antes de llevar a cabo el enfriamiento de la muestra. En la Fig. 2.9a se puede observar como el campo penetra por completo la muestra, pero a medida que esta se empieza a enfriar, el campo magnético empieza a ser expulsado de los bordes del material, debido a las corrientes que se van generando, ver Fig. 2.9b. A medida que la muestra se va enfriando, el campo magnético va siendo expulsado de su interior hasta ser completamente eliminado debido a las corrientes que se generan, que en este caso es la corriente crítica J_c . La fracción superconductora del material se puede medir con la diferencia de M vs T de los métodos ZFC y FC.

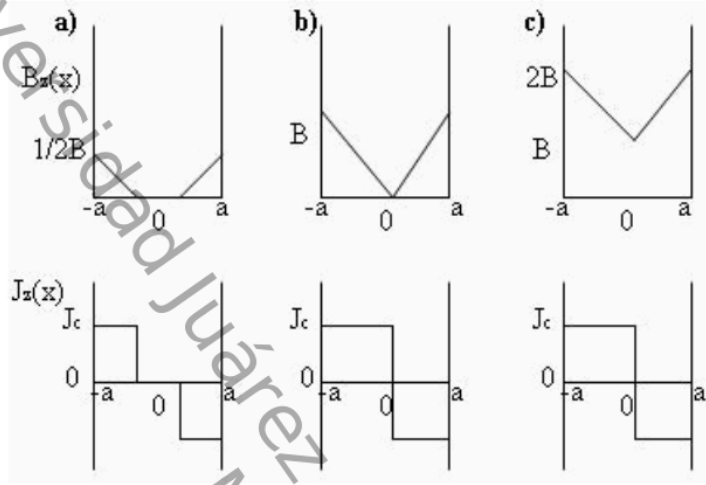


Figura 2.8: Dependencia del campo magnético $B_z(x)$ en el interior de la muestra y la densidad de corriente. Esto para el diagrama ZFC de la Fig. 2.5 [102].

Para aclarar algunos de los principios involucrados en los experimentos de ZFC y FC, examinaremos el caso ideal de una muestra cilíndrica de volumen total V_T que contiene un volumen V_s de material perfectamente superconductor ($\chi = -1$), un orificio cilíndrico de volumen V_h abierto en la parte superior e inferior y una cavidad cilíndrica totalmente cerrada de volumen V_c , entonces:

$$V_T = V_s + V_h + V_c. \quad (2.12)$$

El agujero y la cavidad pueden estar vacíos o contener material normal, ya que el efecto en los dos casos es el mismo, los consideraremos vacíos. El campo magnético (B_{app}) se aplica paralelamente al eje del cilindro, como se indica en la Fig. 2.10.

No se tendrán en cuenta los efectos desmagnetizantes derivados de la falta de simetría cilíndrica. Para esta muestra compuesta, el momento magnético medido o eficaz μ_{ef} puede recibir contribuciones de tres componentes individuales,

$$\mu_{ef} = \mu_s + \mu_h + \mu_c, \quad (2.13)$$

Con μ_s debido al propio material superconductor, μ_h resultante de la presencia del agujero abierto, y μ_c debido a la cavidad cerrada. En el caso de ZFC, las corrientes superficiales circulantes protegen el

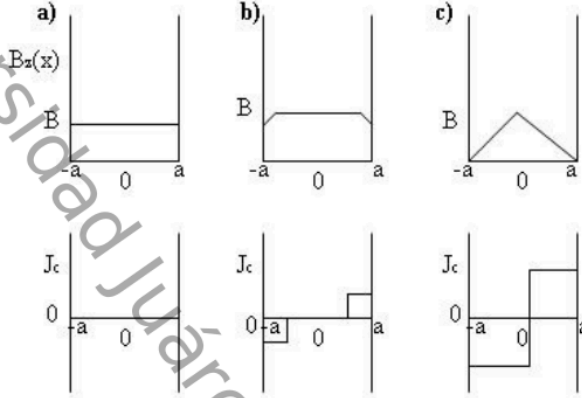


Figura 2.9: Dependencia del campo magnético en el interior de una muestra de espesor $2a$, así como la densidad de corriente para el proceso FC[102].

superconductor, el agujero y la cavidad, de modo que $\mu = \frac{\chi V B_{app}}{\mu_0}$ con $\chi = -1$, se convierte en:

$$\mu_{ZFC} = -(V_s + V_h + V_c) \frac{B_{app}}{\mu_0}. \quad (2.14)$$

Para el FC, el campo magnético queda atrapado en el agujero abierto, mientras que las corrientes superficiales protegen el superconductor mismo y la cavidad cerrada de este campo, por lo tanto el momento magnético resulta:

$$\mu_{FC} = -(V_s + V_c) \frac{B_{app}}{\mu_0}. \quad (2.15)$$

En ambos casos, el flujo está ausente de la porción superconductora. Por lo tanto, la muestra total puede excluir más flujo cuando está enfriado por campo cero que expulsa cuando está enfriado en campo. La diferencia entre la cantidad de flujo excluido y la cantidad de flujo expulsado es el flujo atrapado. En la Fig. 2.11 se ilustra gráficamente como la magnetización para tres tipos de muestra superconductor sin defecto ni impureza, superconductor con defectos y conductor perfecto.

2.6. Ordenamientos magnéticos

En esta sección se abordan los diferentes tipos de ordenamientos magnéticos que pueden estar presentes en un material. El momento magnético de un átomo libre tiene tres orígenes principales: el espín del

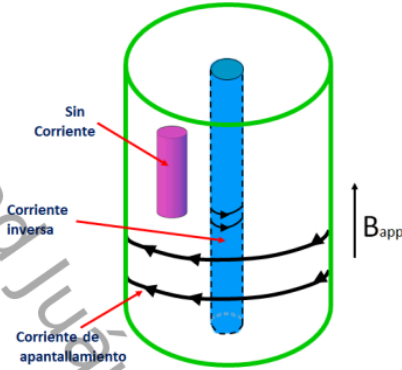


Figura 2.10: Cilindro con una cavidad y un hueco (vacíos o llenos de algún material) para ilustrar como operan las corrientes de apantallamientos en los procesos ZFC y FC.

electrón, el momento angular orbital del electrón alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético. Los dos primeros efectos representan una contribución paramagnética a la magnetización, mientras que la tercera es diamagnética [99].

El orden magnético de largo alcance se presenta bajo diversas formas ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, etcétera. La medición de la magnetización (M) de dichos sistemas, provee información valiosa para la comprensión de sus comportamientos electrónicos. En el sistema con configuraciones simples la magnetización responde de una manera característica para el campo aplicado, H_a . En un paramagnético, por ejemplo, M es una función lineal de H_a . En un ferromagnético, con el campo aplicado a lo largo del eje de fácil magnetización, primero la magnetización aumenta con una pendiente determinada por el factor desmagnetización, N_{II} , y luego se satura. Al tratar con los sistemas ferromagnéticos hay que tener en cuenta las diferencias entre el campo aplicado, H_a , y el campo interno $H_i = H_a - 4\pi M$. En sistemas con ordenamientos complejos de la magnetización puede mostrar un comportamiento inusual. La susceptibilidad es el aumento diferencial en magnetización con el campo, y para sistemas lineales se puede obtener simplemente dividiendo la magnetización por el campo. Muy por arriba de la temperatura de ordenamiento magnético, la susceptibilidad inversa de todos los sistemas magnéticos es linealmente proporcional a la temperatura (véase Fig. 2.12). De la pendiente de dichos datos de alta temperatura se determina el momento efectivo, p_{ef} , o el número efectivo de los magnetones de Bohr, $n_{ef} = p_{ef} / \mu_B$, usando la relación Curie-Weiss:

Superconductor	Hueco en SC	C. Perfecto
---	---	---

Figura 2.11: Efecto ZFC y FC de un cilindro superconductor sólido (izquierda), un cilindro superconductor con un agujero axial (centro) y un conductor perfecto (derecha).

$$\chi^{-1} = \frac{3k_B(T - \theta)}{Nn_{eff}^2\mu_B^2} \quad (2.16)$$

Donde N es el número de Avogadro, χ es la susceptibilidad molar, es decir; χ_m ¹. Por otra parte, el *momento de saturación* real, n_A , se obtiene a partir del valor de la magnetización a baja temperatura o por el trazado de M vs $1/H$ y extrapolando los datos a un campo infinito, es decir; interceptando el cero de M . Con frecuencia se observan desviaciones de la ley de Curie cerca de la temperatura debido al orden de corto alcance como se ilustra por la curvatura de χ^{-1} para el ferromagnético (véase Fig. 2.12). La intersección de la extrapolación lineal X de las altas temperaturas define el paramagnético. θ_p puede ser razonablemente determinado con precisión a partir de datos de magnetización.

¹Experimentalmente, χ se mide a menudo por gramo de material o por mol.

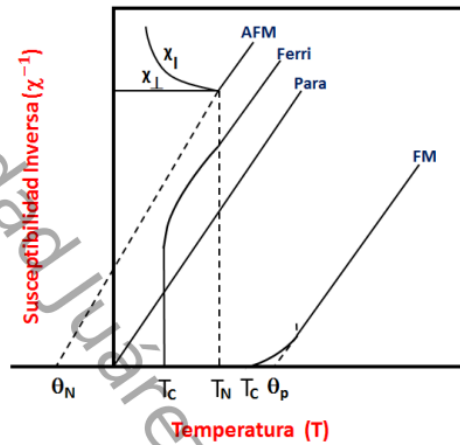


Figura 2.12: Características de las susceptibilidades magnéticas inversas asociadas con los ordenamientos magnéticos siguientes: Antiferromagnetismo, Ferrimagnetismo, Paramagnetismo y Ferromagnetismo.

Reglas de Hund

Este conjunto de reglas se utilizan para determinar el estado base o fundamental de un átomo multi-electrónico.

Primera regla de Hund “El valor de espín total S es el máximo permitido por el principio de exclusión”. Esta regla tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli y la interacción repulsiva de Coulomb entre los electrones. El principio de exclusión de Pauli no permite que dos electrones con el mismo espín estén en el mismo estado. Por lo que, dos electrones con el mismo espín se mantienen más alejados que si ambos tuvieran espines diferentes.

Segunda regla de Hund “El valor del momento angular orbital L es el máximo compatible con el valor de S de la primera regla”. Lo anterior genera una disminución de la repulsión entre los electrones. Se puede entender desde el punto de vista clásico (interacción Coulombica), que si todos los electrones están orbitando en la misma dirección (mayor momento angular orbital) poseen una menor frecuencia que si algunos de ellos orbitan en direcciones opuestas. En el último caso, se presenta un aumento de la fuerza de repulsión, como consecuencia los electrones se separan. Esta fuerza les añade energía potencial, por lo que su nivel de energía es más alto.

Tercera regla de Hund “El valor del momento angular total J es $|L - S|$ cuando la capa no llega a estar llena hasta su mitad y $L + S$ cuando se sobrepasa esta mitad (cuando la capa está medio llena, $L = 0$, de donde $L = S$)”. Como resultado del signo de la interacción espín-órbita para un electrón surge la 3ra. regla de Hund. Cuando el espín es opuesto al momento angular orbital la energía es más débil. Pero los pares de energía débil m_L, m_S se consumen progresivamente cuando se añaden electrones a la capa; de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cuando la capa se llena más de la mitad, el estado de energía mínima tiene espín paralelo al eje de la órbita [99].

Iones del grupo del Hierro La Tabla 2.1 muestra que los números de Magnetones experimentales para sales del grupo de transición de hierro de la tabla periódica no concuerdan con $M \simeq N\mu(\mu_B/K_B T)$. Los valores de frecuencia coinciden bastante bien con los números de magnetones $p = 2[S(S + 1)]^{1/2}$ calculado como si el momento orbital no estuviera allí en absoluto. Entonces se dice que los momentos orbitales se apagaron.

Ión	Configuración	Nivel	$p(\text{calc})=g[J(J+1)]^{1/2}$	$p(\text{calc})=2[S(S + 1)]^{1/2}$	$p(\text{exp})^a$
		Básico			
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	16
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

Tabla 2.1: Números de los Magnetones eficaces para los iones del grupo del hierro

Separación de L y S por campo cristalino La diferencia en el comportamiento de las tierras raras y de los metales de transición proviene de la capa 4f, la cual es responsable del paramagnetismo en los iones de tierras raras que se encuentra en el interior de los iones, dentro de las capas 5s y 5p, mientras que en el grupo de iones de hierro es la capa más externa 3d la responsable del paramagnetismo. La capa 3d experimenta el campo eléctrico intenso no homogéneo producido por los iones vecinos. Este campo eléctrico homogéneo es llamado *campo cristalino*. La interacción de los iones paramagnéticos con el campo del cristal tiene dos efectos principales: el acoplamiento de los vectores L y S se rompe a tal grado que los estados ya no son especificados por sus valores J ; además, los $2L + 1$ subniveles pertenecientes a L dado que están degeneradas en el ión libre, ahora se pueden dividir por el campo cristalino.

Extinción del Momento Angular En un campo eléctrico dirigido hacia un núcleo fijo, el plano de una órbita clásica se fija en el espacio, de modo que todas las componentes del momento angular orbital L_x, L_y, L_z , son constantes. En la teoría cuántica, una componente del momento angular, generalmente L_z , y el cuadrado del momento angular orbital L^2 total son constantes en un campo central. En un campo no central el plano de la órbita se moverá sobre las componentes del momento angular que no son constantes y pueden promediar igual a cero. En un cristal L_z no será una constante del movimiento, si bien con una buena aproximación L^2 puede seguir siendo constante. Cuando el promedio de L_z es cero, se dice que el momento angular orbital está apagado (quenched). El momento magnético de un estado está dado por el valor medio del operador momento magnético $\mu_B(L + 2S)$. En un campo magnético a lo largo de la dirección z de la contribución orbital al momento magnético es proporcional al valor de expectación de L_z ; el momento magnético orbital se apaga si se apaga el momento L_z . Cuando se introduce la energía de interacción espín-órbita, el giro puede arrastrar algún momento orbital junto con él. Si la señal de la interacción favorece la orientación paralela del espín y el momento magnético orbital, entonces el momento magnético total será mayor que 2. Los resultados experimentales están de acuerdo con el conocimiento de la variación del signo de la interacción espín-órbita: $g > 2$, cuando la capa $3d$ es más de la mitad $g = 2$ cuando la capa está medio lleno, y $g < 2$ cuando la capa está menos de la mitad.

Diamagnetismo

La causa del diamagnetismo es el cambio en el movimiento orbital de los electrones actuando sobre él un campo magnético externo. Esto es común para todos los materiales pero a menudo se ven ensombrecido por un fuerte para-ferro-magnetismo. En su forma pura el diamagnetismo se muestra en materiales cuyo momento magnético es cero.

Precesión de las órbitas de electrones en un campo magnético. Considerar el movimiento de un electrón en un orbital de radio r (ver Fig. 2.13a). En la ausencia de un campo H la fuerza centrípeta aplicada para el electrón es $F_{cp} = mv_0^2/r = \omega_0^2 r$ (v_0 es la velocidad lineal y ω_0 es la velocidad angular de los electrones en movimiento). Cuando se aplica un campo externo H perpendicular al plano de la órbita, el electrón recibe la acción de la fuerza de Lorentz $F_L = qv_0 B_0$ dirigida a lo largo del radio de la órbita (B_0 es el campo inducido). La fuerza centrípeta resultante será:

$$F = F_{cp} + F_{Lorentz} = m\omega^2 r = m\omega_0^2 r + q\omega_0 r B_0 \quad (2.17)$$

Esto resulta que

$$mr(\omega^2 - \omega_0^2) = mr(\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) \approx 2mr\omega_0\omega_L = q\omega_0\omega_L = q\omega_0 r B_0 \quad (2.18)$$

donde,

$$\omega_L = \omega - \omega_0 = \frac{q}{2m} B_0 = \frac{q}{2m} \mu_0 H \quad (2.19)$$

se denomina frecuencia angular de Larmor.

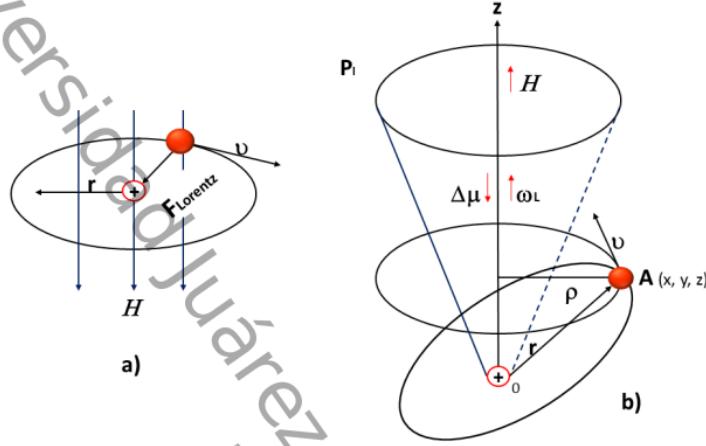


Figura 2.13: Efecto del campo magnético al movimiento orbital de un electrón: a) el campo H es perpendicular al plano de la órbita; b) la precesión orbital en el campo magnético.

Por lo tanto, un campo magnético cambia la frecuencia angular de un electrón en órbita. Se puede ver a partir de la ecuación 2.17 que este cambio es el mismo para todos los electrones no importa cual sea el radio de sus órbitas y la velocidad lineal de su movimiento. Generalmente, cuando H no es perpendicular al plano de la órbita, su efecto es excitar la precesión de la órbita alrededor de la dirección del campo (ver Fig. 2.13b): el movimiento de precesión describe un cono alrededor de H , los cálculos muestran que la velocidad angular de una precesión se expresa por la fórmula 2.17.

La precesión de la órbita del electrón da como resultado un movimiento adicional del electrón alrededor del campo H . Este movimiento se superpone a su movimiento orbital. La acción magnética de este movimiento adicional es equivalente a la de una corriente cerrada

$$\Delta I = -q\nu_L = -q\frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{q^2}{4\pi m}B_0 \quad (2.20)$$

donde ν_L es la frecuencia de precesión relacionada con la frecuencia angular por la expresión $\omega_L = 2\pi\nu_L$. El inconveniente aparece debido a la carga negativa del electrón. El momento magnético de la corriente primaria ΔI es:

$$\Delta\mu = \Delta IS = -\frac{q^2 S}{4\pi m}B_0 \quad (2.21)$$

donde S es la zona delimitada por el camino de la precesión de electrones alrededor del campo H . Los cálculos muestran que $S = 2\pi\overline{r^2}$, donde $\overline{r^2}$ es el cuadrado medio de la distancia de los núcleos de los electrones. Por lo tanto,

$$\Delta\mu = -\frac{q^2\overline{r^2}}{6m}B_0 = -\frac{q^2\overline{r^2}}{6m}\mu_0H \quad (2.22)$$

Se deduce de la fórmula 2.17 que en un campo magnético cada electrón adquiere un llamado *momento magnético inducido* adicional dirigido contra H . La aparición de este momento es la causa de la magnetización del cuerpo en la dirección opuesta a la del campo magnético externo, el cual es característica de los diamagnéticos. El momento magnético de un átomo que contiene Z electrones se obtendrá por la suma de los momentos de los electrones individuales:

$$\Delta M = -\frac{q^2B_0}{6m} \sum_i^Z \overline{r_i^2} \quad (2.23)$$

donde $\overline{r_i^2}$ es la distancia cuadrática media del electrón i -ésimo desde el núcleo. La suma de $\overline{r_i^2}$ puede ser el producto $Z\overline{a^2}$, donde $\overline{a^2}$ es la distancia cuadrática media de todos los electrones del núcleo. Entonces:

$$\Delta M = -\frac{Z\overline{a^2}}{6m}B_0 \quad (2.24)$$

Multiplicando 2.19 por el número de átomos por unidad de volumen, n , obtenemos la magnetización J_m :

$$J_m = n\Delta M = -\frac{Zq^2n\overline{a^2}}{6m}B_0 = -\frac{Zq^2n\overline{a^2}}{6m}\mu_0H \quad (2.25)$$

La susceptibilidad magnética es:

$$\chi = \frac{J_m}{H} = -\frac{\mu_0 Zq^2n\overline{a^2}}{6m} \quad (2.26)$$

Paramagnetismo

El paramagnetismo en sólidos se atribuye, en gran medida, a un momento magnético que resulta de electrones que giran alrededor de sus propios ejes. Cada estado de electrones puede ser ocupado por 49 amamente dos electrones; uno con giro positivo y uno con giro negativo, o, como se dice a menudo, uno con espín hacia arriba y otro con espín hacia abajo. Un campo magnético externo intenta convertir los momentos de giro orientándolos de manera desfavorable en la dirección del campo externo. El espín del paramagnetismo es ligeramente dependiente de la temperatura, se observa en algunos metales y en las sales de los elementos de transición. En los átomos libres (gases diluidos), así como elementos de tierras raras, sales y óxidos poseen una fuente adicional de paramagnetismo.

Se deriva a partir del momento magnético orbital de los electrones. Sin un 39 campo magnético externo, estos momentos magnéticos están orientados al azar y por lo tanto mutuamente se anulan entre sí. Como

resultado, la magnetización neta es cero. Sin embargo, cuando se aplica un campo externo, los vectores magnéticos individuales tienden a orientarse en la dirección del campo, la agitación térmica contrarresta la alineación. Por lo tanto, el paramagnetismo orbital de electrones es dependiente de la temperatura. La dependencia de la temperatura de muchos materiales paramagnéticos se rige por la ley de Curie encontrado experimentalmente, que establece que la susceptibilidad, χ , es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T ,

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.27)$$

donde C se denomina la constante de Curie. Para muchas otras sustancias, se observa una relación más general, que es conocida como la ley de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.28)$$

donde θ es otra constante que tiene la misma unidad que la temperatura y la pueden tener valores positivos como negativos. Los metales, con algunas excepciones, no obedecen la ley de Curie-Weiss. Sin embargo, el Ni (por encima de la temperatura de Curie) y, en un intervalo de temperaturas limitado, también Fe y β -Co, los elementos de tierras raras, y sales de los elementos de transición (por ejemplo, los carbonatos, cloruros, sulfatos y Fe, Co, Cr, Mn) obedecen la ley de Curie-Weiss bastante bien.

Como se acaba de mencionar en la mayoría de los sólidos se observa paramagnetismo. Esto es debido al hecho de las órbitas de los electrones se acoplan esencialmente a la red, que impide que los momentos magnéticos orbitales se alineen en la dirección del campo. Se dice en este caso que los momentos orbitales se apagan. Se pueden describir las propiedades magnéticas de un sistema de tales átomos únicamente sobre la base del momento angular J y el número N de átomos contenido en el sistema considerado. Si la cuantización se realiza en el eje z , la componente m_z de J para cada átomo puede adoptar $2J + 1$ valores que van de $m = -J$ a $m = +J$. Si aplicamos un campo magnético H (en el sentido positivo dirección z), estos niveles $2J + 1$ ya no son degenerados, las energías correspondientes están dadas por:

$$E_H = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu_z H = g_J m \mu_0 \mu_B H, \quad (2.29)$$

donde $\vec{\mu}$ es en momento atómico y $\mu_z = -g_J m \mu_B$ su componente a lo largo de la dirección del campo aplicado H (que hemos elegido como dirección de cuantificación). La constante μ_0 es igual a $4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm A}^{-1}$. El incremento de $2J + 1$ de la degeneración del estado fundamental por el campo magnético se ilustra en la Fig. 2.14 para el caso $J = \frac{9}{2}$. Las características importantes de este esquema de nivel son que los niveles se encuentran a la misma distancia entre sí y que la división global es proporcional a la intensidad de campo. La mayor parte de las propiedades magnéticas de diferentes tipos de materiales dependerá de cómo este esquema de nivel está ocupado en diversas circunstancias experimentales.

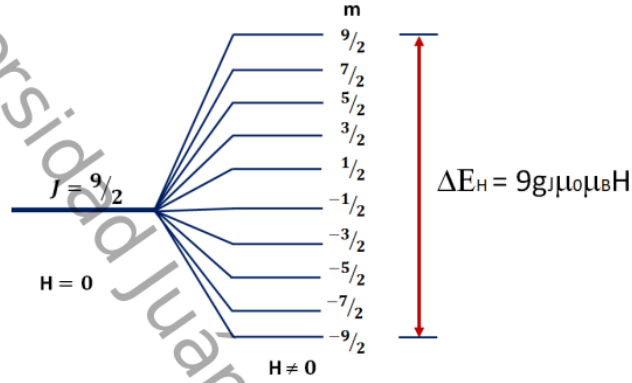


Figura 2.14: Desdoblamiento $2J + 1$ valores del nivel degenerado $J = 9/2$ bajo la acción de un campo magnético. La ΔE_H global es proporcional a la intensidad de campo H .

A temperatura cero, la situación es relativamente sencilla ya que para cualquiera de los N átomos que participan estará ocupando sólo el nivel más bajo. En este caso, se obtiene para la magnetización del sistema:

$$M = -N g_J m \mu_B = N g_J J \mu_B. \quad (2.30)$$

Sin embargo, a temperaturas finitas, los niveles más altos pueden llegar también a estar ocupados. 38 medida en que esto ocurre depende no tan solo de la temperatura, sino también de la separación de energía entre el nivel del estado fundamental y los niveles excitados, es decir, en la intensidad de campo. La población relativa de los niveles en una temperatura T dada y una intensidad de campo H dada puede determinarse suponiendo una distribución de Boltzmann para las que la probabilidad P_i de encontrar un átomo en un estado con energía E_i está dada por:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}. \quad (2.31)$$

La magnetización M del sistema a continuación, se puede encontrar a partir de la media estadística (μ_z) del momento magnético $\mu_z = g_J m \mu_B$. Este promedio estadístico se obtiene pesando el momento magnético μ_z de cada estado por la probabilidad de que este estado está ocupado y sumando sobre todos

los estados:

$$M = -N \langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m=-J}^J -g_J m \mu_B e^{-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT}}{\sum_{m=-J}^J e^{-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT}}. \quad (2.32)$$

Esta ecuación se obtiene de la siguiente manera. Mediante la sustitución de $x = -g_J m \mu_0 \mu_B H/kT$ en la ecuación 2.30 y el uso de relaciones de $d \ln(x) = x^{-1} dx$ y $de^{mx} = me^{mx} dx$, se puede escribir:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{m=-J}^J e^{mx} \right). \quad (2.33)$$

Dado que no puede haber ninguna confusión con g_e aquí, se ha quitado el subíndice de J y simplemente se escribe g de ahora en adelante. A partir de la expresión estándar para la suma de una serie geométrica, se encuentra:

$$\sum_{m=-J}^J e^{mx} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) = \left(\frac{e^{(2J+1)x} - 1}{e^x - 1} \right). \quad (2.34)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 2.31 obtenemos:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \right) = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} \right). \quad (2.35)$$

Puesto que el $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, se obtiene

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \frac{1}{2} x} \right). \quad (2.36)$$

Después de llevar a cabo la diferenciación, se encuentra que:

$$M = Ng\mu_B J B_J(y), \quad (2.37)$$

con $B_J(y)$ la denominada función de Brillouin, dada por:

$$B_J(y) = \frac{40}{2J+1} \coth \frac{(2j+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J}, \quad (2.38)$$

con

$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0 H}{kT}. \quad (2.39)$$

Es bueno tener en cuenta que en esta expresión H es el campo responsable del nivel de desdoblamiento del estado fundamental $2J+1$. En la mayoría de los casos, H es el campo magnético aplicado externamente.

La expresión 2.35 hace que sea posible calcular la magnetización para un sistema de átomos de N con número cuántico J en varias combinaciones de campo aplicado y la temperatura. Los resultados experimentales para la magnetización de varias sales complejas paramagnéticas que contienen Cr^{3+} , Fe^{3+} y Gd^{3+} iones, y medidos en diferentes intensidades de campo a bajas temperaturas se muestran en la Fig. 2.15. Las curvas a través de los puntos de datos se han calculado por medio de la ecuación. 2.35. Existe una buena concordancia entre los cálculos y los datos experimentales.

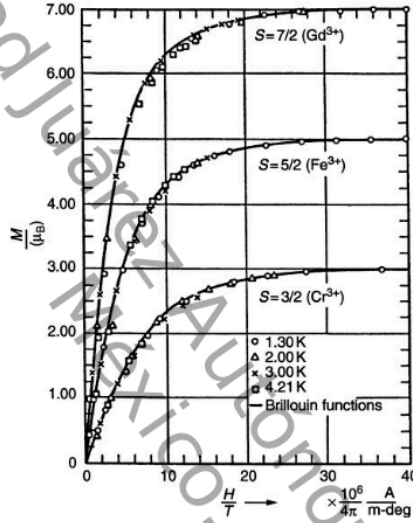


Figura 2.15: Magnetización M (en $\mu_B/\text{átomo}$) de varios complejos paramagnéticos que contienen sales Gd^{3+} , Fe^{3+} , y Cr^{3+} como función de H/T (en T/K).

Ferromagnetismo

Las propiedades de los materiales ferromagnéticos derivan de los momentos magnéticos de los átomos individuales. En un ferromagneto, todos o la mayor parte de los átomos tienen momentos magnéticos resultantes. La interacción directa de los momentos magnéticos es la principal causa de sus propiedades, siendo el momento magnético de espín quien juega el papel predominante [104]. En muchos cristales ferromagnéticos la magnetización de saturación a $T = 0 \text{ K}$ no corresponde a una alineación paralela de los momentos magnéticos de los iones paramagnéticos constituyentes, incluso en los cristales para los que los iones paramagnéticos individuales tienen sus momentos magnéticos normales.

Si se aumenta la intensidad del campo magnético aplicado a un ferromagneto la magnetización se incrementa primero lentamente y luego más rápidamente ver la Fig. 2.16. Por último, el valor de M alcanza un valor constante, llamado la magnetización de saturación, M_s . Cuando H se reduce a cero, la magnetización conserva un valor positivo, llamado el magnetización remanente o remanencia, M_r . La curva anterior se denomina curva de histéresis y es típica de un material que se encuentra en un estado ordenado ferromagnéticamente.

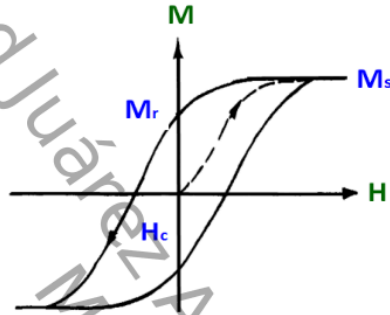


Figura 2.16: Representación esquemática de un lazo de histéresis de un material ferromagnético. La curva discontinua es para el material virgen.

La magnetización remanente se puede eliminar mediante la inversión de la intensidad de campo magnético a un valor H_c , llamado el campo coercitivo. Los sólidos que tienen una gran combinación de M_r y H_c se denominan materiales magnéticos duros (en contraste con los materiales magnéticos blandos para el que el área dentro del lazo como se observa en la Fig. 2.16 es muy pequeña y la pendiente dM/dH sobre el origen es bastante empinada). Un ciclo completo a través de los valores de H positivos y negativos, como se muestra en la Fig. 2.16, se llama un ciclo de histéresis. La saturación de magnetización es dependiente de la temperatura (ver Fig. 2.17a. Por encima de la temperatura de Curie, T_c , el ferromagneto pasa a ser paramagneto. Para los ferromagnéticos la temperatura de Curie, T_c , y la constante θ en la ley de Curie-Weiss son casi idénticos. Existe una pequeña diferencia, sin embargo, debido a que la transición de ferromagnetismo a paramagnetismo es gradual, como se puede ver en la Fig. 2.17b).

En los materiales ferromagnéticos, los espines de bandas- d vacantes se alinean espontáneamente en paralelo entre sí por debajo de T_c , es decir, se alinean dentro de pequeños dominios sin la presencia de un campo magnético externo (Fig. 2.18). Los dominios individuales están magnetizados a la saturación. La dirección de giro de los momentos magnéticos en cada dominio es, sin embargo, diferente, de modo que los momentos magnéticos individuales para el material en su conjunto se anulan entre sí y la magnetización neta es cero. Un campo magnético externo hace que esos dominios cuyos momentos son paralelos o casi paralelos al campo externo crezcan a expensas de los dominios desfavorablemente alineados véase la

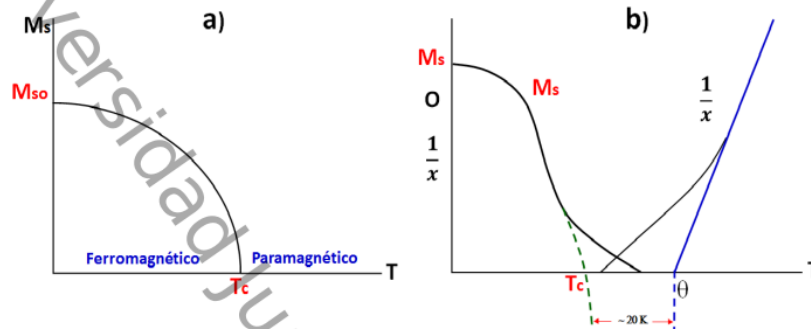


Figura 2.17: a) Dependencia de la temperatura de la magnetización de los materiales ferromagnéticos. b) Zona ampliada cerca de la temperatura de Curie que muestra el punto Curie paramagnético y la temperatura T Curie ferromagnético.

transición de la Fig. 2.18c a la Fig. 2.18d. Cuando todo el cristal, finalmente, contiene un único dominio, que tiene todos los giros alineados en paralelo a la dirección del campo externo, se dice que el material ha alcanzado la magnetización de saturación, M_s (véase la transición de la Fig. 2.18c a la Fig. 2.18d).

Sin embargo, si el campo magnético externo se incrementa aún más se observa un pequeño aumento, adicional en M . Esto es causado por la alineación forzada de los momentos que un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo debido a la activación térmica. Un aumento en la temperatura de la magnetización mayor que M_{so} destruye progresivamente la alineación espontánea. La transición gradual de ferromagnetismo a paramagnetismo Fig. 2.18b se cree que es debido al hecho de que, ligeramente por encima de T_c , pequeños grupos de momentos están todavía alineados paralelos entre sí, un fenómeno que se llama orden magnético de corto alcance. Para la Fig. 2.18c supongamos por un momento que todos los espines de los electrones en un cristal se alinean en paralelo. Como consecuencia de ello, se crearían polos norte y sur en los extremos opuestos del sólido. Esto sería energéticamente desfavorable, ya que sería la fuente de un campo magnético externo grande. La energía magnetostática de este campo puede ser aproximadamente reducida a la mitad si el cristal contiene dos dominios que están magnetizados en direcciones opuestas. De este modo los polos sur y norte están más juntos y el campo magnético externo se limita a un área más pequeña Fig. 2.18b.

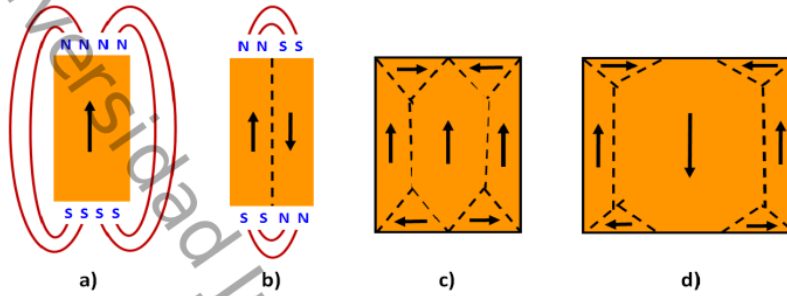


Figura 2.18: **a)** Alineación espontánea de todos los momentos en una sola dirección. **b)** División en dos dominios magnéticos que tienen direcciones opuestas. **c)** Direcciones en un cristal cúbico. **d)** El crecimiento de un dominio cuyo espines son paralelos a un campo magnético externo. (Las paredes de dominio no son idénticas con los límites de grano).

Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos exhiben, al igual que los ferromagnéticos, una alineación espontánea de los momentos por debajo de una temperatura crítica T_N llamada temperatura de Néel. Sin embargo, los átomos vecinos responsables en antiferromagnéticos están alineados de forma antiparalela (Fig. 2.19). En realidad, se puede considerar un cristal antiferromagnético formado por dos subredes interpenetradas, A y B, cada una de las cuales tiene una alineación paralela espontánea. Ver por ejemplo, en la Fig. 2.19, la representación bidimensional y tridimensional de las orientaciones de los espines para un sistema antiferromagnético. En la Fig. 2.19a implica que los iones en un plano (110) dado poseen alineación paralela de los momentos, mientras que los iones en el plano adyacente tienen espines antiparalelos con respecto al primer plano. Por lo tanto, los momentos magnéticos del sólido se anulan entre sí y el material en su conjunto no tiene momento magnético neto.

Los materiales antiferromagnéticos son paramagnéticos por arriba de la temperatura de Néel T_N , es decir, obedecen una ley lineal $T = f(1/\chi)$ (ver Fig. 2.20). Por debajo de T_N , sin embargo, la susceptibilidad inversa puede aumentar con la disminución de la temperatura. La extrapolación de la línea mediante la extrapolación de la recta de $1/\chi$ vs T hasta $T = 0$ K, se obtiene un valor teta negativo. Por lo tanto, la ley de Curie-Weiss (ec.2.26) tiene que ser modificado para un antiferromagnético con $\chi = \theta$.

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)} = \frac{C}{T + \theta}, \quad (2.40)$$

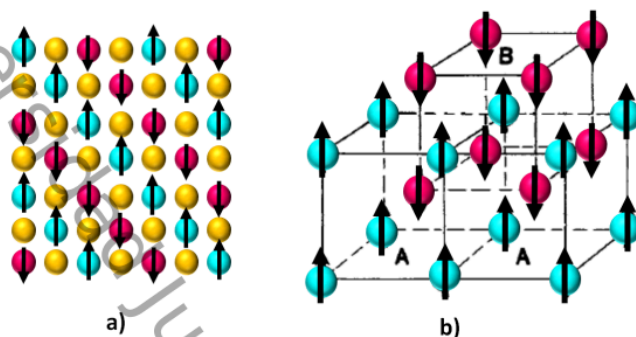


Figura 2.19: Representación esquemática de las alineaciones de los momentos magnéticos en un ordenamiento antiferromagnético. a) Visualización de un plano (100) de MnO. El rosado (spin down) y el azul (spin up). Los iones de oxígeno (amarillos) no contribuyen al comportamiento antiferromagnético. MnO tiene una estructura NaCl. b) La representación tridimensional de la alineación de giro de iones de manganeso en MnF_2 (Los iones de flúor no se muestran.) Esta figura demuestra la interpenetración de dos subredes de manganeso, A y B, que tiene momentos antiparalelos alineados.

La temperatura de Néel se localiza a menudo por debajo de la temperatura ambiente. La mayoría de antiferromagnéticos se encuentran entre los compuestos iónicos. Ellos son aislantes o semiconductores.

2.7. Interacción de intercambio magnética

En esta sección se consideran los diferentes tipos de interacciones magnéticas que permiten que los momentos magnéticos en un sólido puedan interactuar entre sí y, potencialmente, producir orden de largo alcance. Las interacciones de intercambio están en el centro de la fenomenología de los ordenamientos magnéticos.

2.7.1. Directa

Si los electrones interactuantes pertenecen a átomos magnéticos vecinos muy cercanos, de tal modo que los orbitales atómicos tengan cierto traslape, su interacción es denominada como de intercambio directa, no se requiere un intermediario. Muy a menudo el intercambio directo no puede ser el mecanismo importante en el control de las propiedades magnéticas porque no hay suficiente superposición directa entre los orbitales magnéticos vecinos. Por ejemplo, en las tierras raras los electrones $4f$ están fuertemente localizados y se encuentran muy cerca del núcleo, con poca densidad de probabilidad de extenderse más

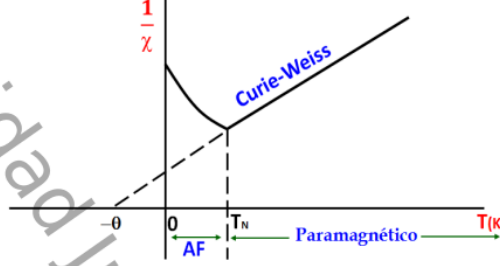


Figura 2.20: Representación esquemática de la dependencia de la temperatura de un material policristalino anti-ferromagnético (a.f.).

allá de una décima parte de la distancia interatómica. Esto significa que la interacción de intercambio directo no gobierna las interacciones magnéticas en las tierras raras. Incluso en los metales de transición, tales como Fe, Co y Ni, donde los orbitales $3d$ se extienden más allá del núcleo, es extremadamente difícil justificar porqué el intercambio directo debe conducir a las propiedades magnéticas observadas. Dado que estos materiales son metales, significa que el papel de los electrones de conducción no debe dejarse de lado, por lo tanto para una descripción correcta se debe tener en cuenta tanto el carácter localizado como la banda de los electrones. Así, en muchos materiales magnéticos es necesario tener en cuenta algún tipo de interacción de intercambio indirecto.

2.7.2. Indirecta

Los elementos de tierras raras están caracterizados por el llenado de la banda $4f$. En la mayoría de los compuestos con tierras raras, sus electrones s y d están deslocalizados, y los iones de las tierras raras son trivalentes. Los electrones $4f$ están fuertemente ligados, y los orbitales $4f$ son muy compactos. Típicamente, su extensión espacial es mucho menor que las distancias interatómicas, por lo tanto, no puede haber una interacción directa entre los electrones $4f$ de diferentes átomos. Más bien, son los electrones de conducción que acoplan los momentos magnéticos: cuando un electrón de conducción está en la vecindad de un ión de tierras raras, interactúa de forma local con los electrones $4f$ de este ión. Tal interacción se describe en términos de los espines $4f$ localizados, S_i , de los iones, y de los espines de los electrones de conducción, $\sigma(r)$:

$$E = - \sum_{R_i, r} J(R_i - r) S_i \sigma(r), \quad (2.41)$$

Esta interacción es positiva y muy localizada, y en consecuencia se puede escribir en la forma $J(R_i - r) =$

$J\delta(R_i - r)$ (intercambio intra-atómica). La magnitud de J es de entre 10^{-1} y 10^{-2} eV. La ecuación 2.39 contiene la idea de que un electrón de conducción ve un sitio de tierras raras i a través de un campo creado por la rotación de la tierra rara:

$$h_i = JS_i/g\mu_B\mu_0, \quad (2.42)$$

este campo polariza los electrones de conducción y esta polarización se propaga a través de la red, creando en cualquier punto j una magnetización de los electrones de conducción. Esta magnetización de los electrones de conducción, asociado con el campo local h_i en otro sitio j , es descrito por la susceptibilidad generalizada χ_{ij} , y se puede escribir: $m_i = \chi_{ij}h_j = J\chi_{ij}S_j/g\mu_B\mu_0$. Esto equivale a una interacción indirecta entre los espines (o los momentos magnéticos) en los dos sitios i y j . Usando la ecuación 2.39 de nuevo, esta energía de interacción se puede escribir:

$$E_{ij} = -Jm_iS_i/g\mu_B = -J^2\chi_{ij}S_iS_j/\mu_0(g\mu_B)^2. \quad (2.43)$$

La ecuación 2.41 muestra que la interacción de intercambio entre espines es debido a la polarización de los electrones de conducción por parte de los espines localizados. El signo de la interacción magnética depende sólo de la estructura de la banda de conducción a través de la susceptibilidad generalizada χ_{ij} . Para electrones libres, se encuentra que actúa a larga distancia, y por $k_F R_{ij} \gg 1$, χ_{ij} varía como:

$$- [2K_F R_{ij} \cos(2K_F R_{ij}) - \sin(2K_F R_{ij})] / (2K_F R_{ij})^4$$

Por consiguiente, el intercambio oscila entre valores positivos y negativos en función de la distancia entre los átomos (fig. 2.21).

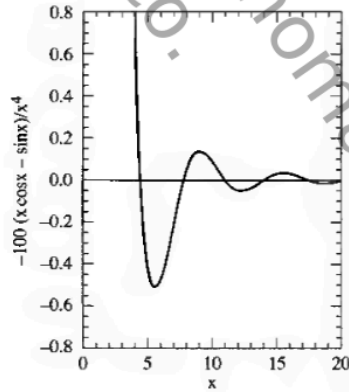


Figura 2.21: Oscilaciones en la interacción entre dos momentos magnéticos.

Este tipo de interacción magnética mediada por electrones deslocalizados o libres recibe el nombre de interacción de intercambio indirecta RKKY². El vector de onda en el nivel de Fermi, K_F , determina la longitud de onda de esta oscilación. La interacción RKKY da lugar a ferromagnetismo si K_F es pequeño (esto ocurre cuando la banda está casi vacía), y para antiferromagnetismo cuando $K_F \sim \pi/a$ (banda media llena). La interacción también puede dar lugar a estructuras magnéticas de largo periodo (helimagnetismo, etc.), que pueden ser incommensurable con el espaciado de la red. Estas interacciones son del mismo orden de magnitud en casi la totalidad de las tierras raras, pero las temperaturas pueden variar considerablemente (19 K para Nd, 289 K para Gd). Esta disparidad se debe a la variación en la magnitud del momento magnético con las diferentes tierras raras.

2.7.3. Super-intercambio

Un gran número de los sólidos iónicos, incluyendo algunos óxidos y fluoruros, presentan ordenamientos magnéticos. Por ejemplo, MnO (ver Fig. 2.22) y MnF₂ son ambos antiferromagnéticos. Esta observación parece a primera vista un tanto sorprendente, ya que no hay superposición directa entre los electrones de los iones Mn^{2+} en cada sistema. La interacción de intercambio se da normalmente a muy cortas distancias de modo que la interacción de largo alcance que está operando en este caso debe estar en algún ‘super’ sentido. El mecanismo de cambio que es operativo aquí es de hecho conocido como super-intercambio.

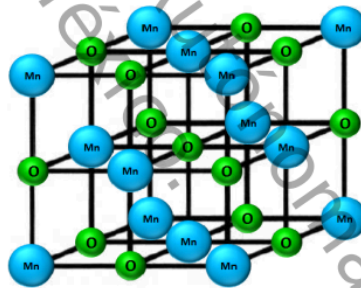


Figura 2.22: La estructura cristalina del MnO. Pares de vecinos más cercanos de iones Mn^{2+} se conectan a través de iones no magnéticos O_2^- .

La interacción de ¹super-intercambio se puede definir como una interacción de intercambio indirecto entre los iones magnéticos no vecinos que está mediada por un ión no magnético situado entre los iones magnéticos. Surge porque hay una ventaja de energía cinética para un orden antiferromagnético, que puede entenderse por referencia a la Fig. 2.23 que muestra dos iones de metales de transición separados un ión de oxígeno.

²El nombre RKKY proviene de Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida quienes elaboraron la teoría.

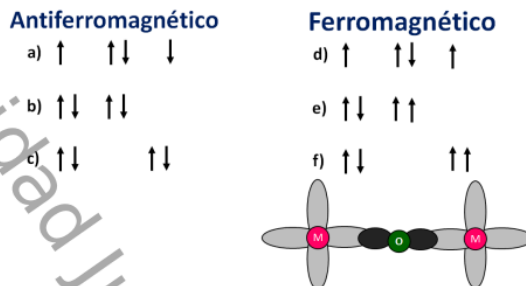


Figura 2.23: Super-intercambio en un óxido magnético. Las flechas muestran los espines de los cuatro electrones y la forma en que se distribuyen sobre el metal de transición (M) y átomos de oxígeno (O). Se considera aquí que M tiene un solo electrón no apareado, por lo que es magnético. Si los momentos en los átomos de metal de transición se acoplan antiferromagnéticamente (a, b, c), el estado fundamental es (a) y esto se puede mezclar con configuraciones excitadas como (b) y (c). Los electrones magnéticos de este modo se pueden deslocalizar sobre la unidad M-O-M, disminuyendo así la energía cinética. Si los momentos sobre los átomos del metal (M) están acoplados ferromagnéticamente (d, e, f) el estado fundamental (d) no se mezcla con configuraciones excitadas como (e) y (f) porque estas configuraciones se impiden por el principio de exclusión. Por lo tanto, la configuración ferromagnética cuesta más energía.

Por simplicidad asumiremos que el momento magnético del ión del metal de transición debe a un solo electrón no apareado (más casos complicados pueden ser tratados de manera análoga). Por lo tanto, si este sistema era perfectamente iónico, cada ión metálico tendría un solo electrón no apareado en un orbital d_y , el oxígeno tendría dos electrones p en los estados ocupados más exteriores. De este modo el acoplamiento antiferromagnético disminuye la energía del sistema al permitir que estos electrones se conviertan deslocalizados sobre toda la estructura, reduciendo así la energía cinética.

2.7.4. Doble-intercambio

En algunos óxidos, es posible tener una doble interacción (esencialmente de superintercambio) ferromagnético que se produce debido a que el ión magnético puede mostrar valencia mixta, es decir que puede existir en más de un estado de oxidación. Ejemplos de esto incluyen compuestos el ión Mn que puede existir en estado de oxidación $3+$ o $4+$, es decir, como Mn^{3+} o Mn^{4+} . Uno de estos es el material $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 < x < 1$), que adopta una estructura de perovskita. El Sr es divalente (que existe como Sr^{2+}) y La es trivalente (que existe como La^{3+}). Esto implica que una fracción x de los iones Mn son Mn^{4+} y $1-x$ son Mn^{3+} . Los iones de los extremos de la serie, con $x = 0$ y $x = 1$, son ambos aislantes antiferromagnéticos, como era de esperar de un material de óxido en el que el magnetismo es mediado por super-intercambio a

través del oxígeno. La alineación ferromagnética en el sistema LaMnO_3 es debida al mecanismo de doble intercambio, que puede ser entendido con referencia a la Fig. 2.24. Un electrón en el nivel e_g del Mn^{3+} puede saltar a un sitio vecino sólo si hay una vacante no del mismo espín ya que el electrón se transfiere lo hace sin inversión de su espín (sin saltos de inversión del espín del electrón hopping). Si el vecino es un Mn^{4+} , que no tiene electrones en su capa e_g , esto no debería presentar ningún problema.

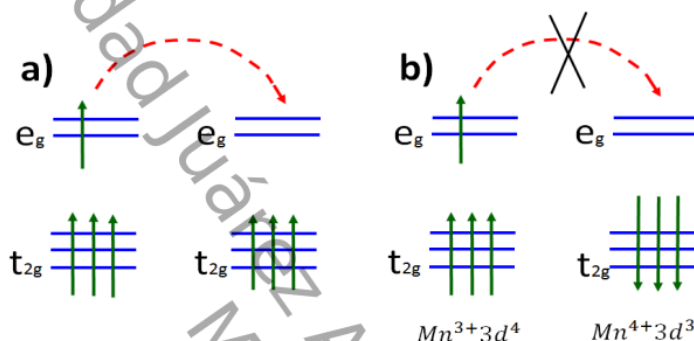


Figura 2.24: Mecanismo de doble intercambio de acoplamiento ferromagnético entre Mn^{3+} y los iones que participan en la transferencia de electrones Mn^{4+} a) Los iones vecinos están ordenados ferromagnéticamente. b) Los iones vecinos están ordenados antiferromagnéticamente.

Sin embargo, existe ⁴ fuerte único centro de interacción de intercambio (regla de Hund número 1) entre el e_g de electrones y los tres electrones en el nivel t_{2g} la que quiere mantener a todos ellos alineados. Así, no es energéticamente favorable para electrones e_g saltar a un ión vecino en el que los electrones t_{2g} son antiparalelos (ver Fig. 2.24b). Por lo tanto, se requiere la alineación ferromagnética de iones vecinos para mantener la disposición de alto espín tanto en el ión donador como el receptor. Debido a que la capacidad de salto genera un ahorro de energía cinética, el salto se reduce a la energía total (ver fig.2.24a). Así, el sistema se alinea ferromagnéticamente para ahorrar energía. Por otra parte, la alineación ferromagnética, permite que los electrones por ejemplo, “salten” a través del cristal y como resultado el material se vuelve metálico. El doble intercambio es, en esencia, una interacción de superintercambio ferromagnética en un sistema extendido³. El doble intercambio también se encuentra en la magnetita (Fe_3O_4), que contiene una mezcla igual de Fe^{2+} ($3d^6$) en los sitios octaédricos Fe^{3+} ($3d^5$), junto con el mismo número de nuevo de iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos. Una interacción de intercambio doble alinea ferromagnéticamente los

⁴ El superintercambio ferromagnético se aplica normalmente a dos iones aislados. El ahorro de energía cinética debido al ordenamiento ferromagnético corresponde a transiciones a estados excitados energéticamente por la alineación ferromagnética. El doble intercambio se aplica a un sistema extendido de tal modo que la disminución de la energía cinética corresponde a una ganancia de ancho de banda de electrones.

iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos. Los iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos no participan en esta interacción y se acoplan a los iones Fe^{3+} en los sitios octaédricos por una interacción super-intercambio antiferromagnético. Así, los momentos magnéticos de los dos conjuntos de iones Fe^{3+} se anulan, dejando un momento neto debido a los iones Fe^{2+} solo.

2.8. Propiedades eléctricas

Las mediciones de resistividad eléctrica en función de ciertas variables termodinámicas como la temperatura, permiten investigar las propiedades de transporte electrónico de los materiales. El estudio de la respuesta de una material que es sometido a un campo eléctrico a diferentes temperaturas, campos magnéticos, presión etc., es fundamental para comprender cómo o en qué grado, la fenomenología que presenta está ligada a la naturaleza y dinámica electrónica. En el caso de los materiales superconductores por ejemplo, un valor de resistividad eléctrica igual a cero es una característica obligatoria si el material ha de declararse superconductor. En el caso de los metales (caso no abordado en este trabajo) la resistividad generalmente es lineal con la T siendo aditiva (Regla de Mathiesen): $\rho_T = \rho_0 + \rho_{\text{fonónica}} + \rho_{\text{Mag}}$, donde ρ_T es la resistividad total, ρ_0 es la resistividad residual debida a impurezas y defectos de la red, $\rho_{\text{fonónica}}$ es debido a las fonones y la ρ_{Mag} se origina por dispersión de electrones en iones magnéticos. A diferencia de los metales, el caso de los óxidos es más complejo, aunque las mediciones son relativamente fáciles, el modelado teórico no es sencillo dado que en tales sistemas las dispersiones electrónicas son de diversa índole y muchas de ellas están fuertemente vinculadas a la estructura. Tal es el caso de las perovskitas YBFO, cuyo comportamiento resistivo está asociado a transiciones electrónicas estimuladas térmicamente como se describe a continuación.

2.8.1. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius

La conductividad de un material en el cual el proceso de transporte eléctrico es activado térmicamente se describe usualmente mediante una simple expresión de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.44)$$

donde σ_0 es constante (o exhibe una débil dependencia de la temperatura) y E_a es la energía de activación para el proceso térmicamente activado. La conductividad descrita por este modelo depende muy sensiblemente de las barreras de potencial y de las regiones espaciales con carga que están localizadas alrededor de las fronteras de grano. Cabe señalar además, este modelo describe bastante bien la conductividad eléctrica de materiales semiconductores así como la de aislantes eléctricos cuyas brechas de energía prohibida son casi similares a los primeros. Lo anterior se cumple siempre y cuando, en tales materiales, exista alguna distribución espacial atómica con carácter desordenado o amorfo.

2.8.2. Variable range hopping

En materiales que contienen defectos (vacancias, por ejemplo), los electrones que conforman la corriente eléctrica se encuentran en un potencial con cierta aleatoriedad (espacialmente la energía potencial tiene máximos y/o mínimos aleatoriamente). Los electrones atrapados en tales pozos de potenciales a bajas temperaturas pueden moverse a través del sistema mediante tunelamiento (hopping) a un pozo adyacente. Esto se conoce como salto de rango variable o VRH (variable range hopping) [105] y es de gran interés teórico. La conductividad σ originada por este mecanismo de transporte electrónico tiene una dependencia distintiva de la temperatura:

$$\sigma \approx C e^{-\left(\frac{D}{T}\right)^s} \quad (2.45)$$

donde C y D son constantes, y S es el exponente que caracteriza al mecanismo de conducción [106].

La presencia de defectos intrínsecos en un cristal tiene una consecuencia importante: introduce estados electrónicos en el sólido más allá de los del cristal ideal. Si la energía de tales estados, relacionados con defectos, pasa a estar en el mismo rango de energía que la de los estados del cristal perfecto, la presencia del defecto no hace una gran diferencia en las propiedades electrónicas del sólido. Sin embargo, cuando los estados de defecto tiene energía diferente que la de los estados cristalinos, por ejemplo, en la banda prohibida de los semiconductores, su efecto puede ser significativo. Para ilustrar este punto, considere la vacancia de un átomo en el Si: la presencia de la vacante presenta cuatro enlaces rotos (llamados “enlaces colgantes”), la energía está en el medio de la banda prohibida, es decir, fuera de la gama de energía que corresponde a los estados de cristal. Contando los electrones disponibles, se hace evidente que cada estado de enlaces colgantes está ocupado por un electrón, ya que se requieren dos electrones a partir de un enlace covalente. Cabe señalar que en el sistema cerámico abordado en esta tesis, la característica de aleatoriedad se satisface en la distribución de los sitios de oxígeno en las celdas cristalinas.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se abordan las diversas técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo la síntesis, caracterización estructural, electrónica y magnética del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ en sus diferentes composiciones.

3.1. Síntesis de las muestras $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25)

La técnica de síntesis que se empleó en este proyecto fue reacción en estado sólido dado que permite la obtención de muestras más puras. El procedimiento básico de la técnica consiste en activar la interacción entre los precursores por medio de excitación térmica durante 153 horas. Para obtener un mejor proceso de difusión atómica, así como homogeneidad y mayor velocidad de reacción, se aumenta la superficie de contacto de los reactivos mediante pulverización. Los precursores con los cuales se llevó a cabo la reacción fueron: óxido de ytrio ($\text{Y}_2\text{O}_3 > 99.99\%$, Aldrich), carbonato de bario ($\text{BaCO}_3 > 99.99\%$ Aldrich), óxido de manganeso ($\text{Mn}_2\text{O}_3 > 99.99\%$) y óxido de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99.995\%$ Aldrich). Se utilizó Fe_2O_3 porque contiene Fe^{3+} llamado hematita, en lugar de Fe_3O_4 que tiene una mezcla de Fe con sus estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} .

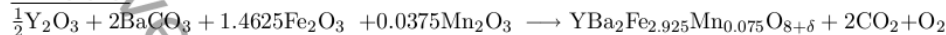
3.1.1. Cálculos estequiométricos

En la síntesis de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ se utilizaron las siguientes reacciones para los diferentes valores de x :

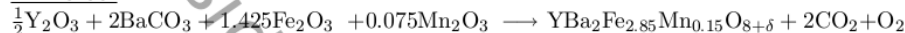
$$x = 0$$



$x = 0.025$:



$x = 0.05$:



Reactivo	Marca	%Pureza	% m						
			$x = 0$	$x = 0.025$	$x = 0.05$	$x = 0.10$	$x = 0.15$	$x = 0.20$	$x = 0.25$
Y_2O_3	Aldrich	99.99	15.10	15.11	15.12	15.13	15.14	15.15	15.16
2BaCO_3	Alfa Aesar	99.95	52.82	52.83	52.84	52.85	52.86	52.87	52.88
Fe_2O_3	Aldrich	99.99	32.08	31.27	30.46	28.86	27.27	26.67	24.07
Mn_2O_3	Aldrich	99.99		0.79	1.58	3.16	4.73	5.31	7.93

Tabla 3.1: Detalles de los reactivos y resultado del cálculo estequiométrico para los sistemas

$\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$.

3.1.2. Proceso de síntesis de las perovskitas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25)

Una vez pesados cuidadosamente cada uno de los reactivos, se mezclaron físicamente y posteriormente recibieron un proceso térmico en horno a tubo abierto. Para el caso de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0, 0.025, 0.05$ fue a 800°C y para $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25 a 1000°C esto, con la finalidad de eliminar, como paso inicial, los carbonatos y la humedad existente. Más específicamente:

1. Las cantidades pesadas fueron mezcladas y pulverizadas con acetona en un mortero de ágata para cada concentración en peso de Mn. Para eliminar la acetona, se llevó a cabo un secado por 24 horas alcanzando los 200°C en un horno marca (modelo GSL-1100X MTI).

2. Los precursores para cada una de las muestras con diferentes concentraciones fueron prensados a una presión de 3 Toneladas para formar una pastilla compactada que favorezca el contacto por tanto la reacción entre los componentes.

3. Las pastillas fueron calcinadas a 1050°C (horno modelo GSL-1100X MTI) por 36 horas.

4. La síntesis se realizó con la ruta térmica a 1100°C (horno modelo GSL-1700X MTI), para todas las concentraciones de Mn por un periodo de 153 horas a tubo abierto (véase Fig. 3.1).

5. Cada muestra patrón fue pulverizada y sometida nuevamente a un tratamiento térmico diferente abierto a la atmósfera por 72 horas.

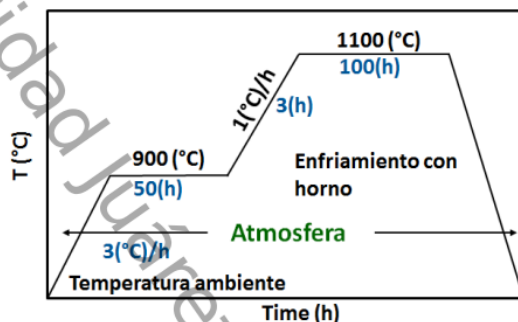


Figura 3.1: Rampa de calentamiento inicial de sinterización y tratamiento térmico [92].

3.2. Caracterización estructural

Con la finalidad de evaluar la evolución de la estructura de las perovskitas base Fe se utilizó la técnica de difracción de rayos X. De la misma manera se realizó el refinamiento por Le Bail que permite refinar los parámetros de la estructura cristalina, posteriormente se hizo el análisis por el Método de rietveld (véase capítulo 2).

Después del tratamiento térmico de sinterización, las muestras se pulverizaron antes de ser analizadas por rayos X, y se colocaron en un portamuestras obteniendo una superficie plana y homogénea. El difractómetro de rayos X que se utilizó para esta caracterización fue el D8 Advance marca Bruker el cual se fundamenta en la Ley de Bragg (véase Fig.2.3). La longitud de onda de los rayos X con geometría Bragg-Brentano fue de $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$, con un intervalo de barrido de $\theta_i = 5$ a $\theta_f = 90^\circ$, tamaño de paso: 0.02° , tiempo de paso: 2s, 35 kV y 20 mA con 8 rotaciones por minuto del porta muestra. Para realizar un refinamiento, las características de medición fueron las siguientes: intervalo de barrido de $\theta_i = 5$ a $\theta_f = 120^\circ$, tamaño de paso: 0.02° , tiempo de paso: 10s, 35 kV y 20 mA con 15 rotaciones por minuto del portamuestras. En la siguiente sección se detalla el procedimiento general para el análisis de los difractogramas de rayos X.

3.2.1. Indexación y Refinamiento por el Método de Rietveld

Para extraer la información estructural de los difractogramas de rayos X, el procedimiento general de esta técnica consiste en determinar el arreglo espacial, para ello se utiliza el software TREOR, seguido del refinamiento de Rietveld con software FullProf, ambos están contenidos en la Suite FullProf 2011 [107]. El proceso consiste en identificar las principales reflexiones de Bragg con el software WinPlot. Luego se crea un archivo *.inp, el cual debe contener las principales reflexiones de Bragg y un valor límite de los parámetros de la red. Posteriormente se ejecuta el paquete TREOR, el cual proporciona diferentes opciones de estructura y sugiere cual estructura es la más adecuada. Este software también genera el archivo de entrada para el FullProf, *.pcr. En dicho archivo se introduce la información cristalina del sistema: grupo espacial, posiciones de Wyckoff, ocupación, el difractograma experimental y su background (línea de base o ruido). Seguidamente se ejecuta FullProf y se inicia el ajuste del difractograma experimental con el teórico. Este proceso es útil para cuando no se tienen datos reportados de las fases a analizar de lo contrario si se cuenta con información de las fases cristalinas, el refinamiento se puede realizar mediante análisis por el Método de Rietveld y Le Bail (véase el apartado de Apéndice).

3.2.2. XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)

Las mediciones de XPS fueron realizadas con un haz monocromático de rayos X con una longitud de Al K α finamente enfocado que da origen a la emisión de fotoelectrones desde la superficie de la muestra. Tales electrones son empleados para crear espectros de punto o imágenes para el análisis de la composición. Con la técnica de XPS fue posible obtener un análisis de la superficie con una profundidad de menos de 10 nm. marca VERSA PROBE II de Physical Electronics.

Las muestras fueron introducidas en una primera cámara donde se procedió a vaciar la atmósfera existente y crear un ultra alto vacío de 10^{-6} torr. acercarse a un vacío de 10^{-6} torr ultra-alto vacío. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realizó mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar. Con la energía de enlace y la intensidad de un pico de fotoelectrones se determinan principalmente estados de oxidación.

3.2.3. SEM (Scanning Electron Microscopy)

Para las mediciones de SEM se utilizó un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas (pastillas) con espesor menor de 2mm (marca JSM-5300 Joel Scanning Microscope). Las señales que se derivaron de las interacciones electrón-muestra revelan información acerca de la morfología externa (textura), la composición química y la estructura cristalina (usando EDS) así como la orientación de los materiales que componen la muestra.

Estos datos fueron tomados de un área seleccionada de la superficie de cada muestra. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras del Al, sujetadas con una cinta doble cara adhesiva (de carbono). Esto permite que al mover el portamuestras en las direcciones X, Y y Z, las muestras no se desprendan de su base. En este trabajo, se obtuvieron imágenes en el modo de exploración utilizando técnicas convencionales de SEM magnificación desde 5000X hasta 10,000X, la resolución espacial de 50 a 100 nm.

3.3. Caracterización magnética

Los materiales magnéticos al ser sometidos a efectos térmicos pueden presentar una gama de transiciones magnéticas a diferentes estados, entre ellos: ferromagnéticos, antiferromagnéticos, por mencionar algunos, todos de modo espontáneo. En el caso de la perovskita YBFO₈ que contiene un elemento magnético que a sido reemplazado por otro menos magnético, se busca indagar el efecto del Mn en el número de magnetones de Bohr promedio del sitio correspondiente al elemento magnético. Existen varias técnicas para realizar mediciones magnéticas de materiales. A continuación se describen las más relevantes y modernas utilizadas en este proyecto de investigación.

3.3.1. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

El flujo magnético $\Delta\Phi$ a través de un elemento de superficie A es el producto escalar de la densidad de flujo magnético y este elemento de superficie:

$$\Delta\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \quad (3.1)$$

La unidad de densidad de flujo magnético es el tesla por lo que la unidad de flujo magnético Φ es igual a tesla metro cuadrado Tm^2 o que se denomina weber (Wb), es decir $1 \text{ Wb} = 1 \text{ Tm}^2 = \text{NmA}^{-1}$ o $1 \text{ T} = 1 \text{ Wb m}^{-2}$. Otra definición del flujo magnético viene del fenómeno de la inducción: su tasa de cambio $d\Phi/dt$ genera una fuerza electromotriz en un conductor cerrado. Si la corriente pasa a través de n vueltas del conductor, la f_{em} esta dada por:

$$E = -n \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.2)$$

Esta ecuación también se puede utilizar para definir la unidad de flujo. A medida que la fuerza electromagnética se expresa en voltios y n es un número entero, la unidad de flujo magnético se convierte en voltios segundo Vs. Recordando que la unidad de energía, Joule, se puede escribir como: $1\text{J} = 1 \text{ VAs} = 1 \text{ Nm}$, vemos que la unidad de flujo magnético se puede transformar en $1 \text{ Vs} = 1 \text{ NmA}^{-1}$ que es igual a 1 Wb.

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) se basa en la ley de Faraday, la cual establece que una f_{em} se genera en una bobina cuando hay un cambio en el flujo que atravieza a la bobina. Usando las ecuaciones (3.1) y (3.2), se puede escribir, para una bobina de n vueltas con área de sección transversal "a":

$$V = -na \frac{dB}{dt} \quad (3.3)$$

Si la bobina se coloca en un campo magnético constante, se tiene

$$\mathbf{B} = \mu_o \mathbf{H} \quad (3.4)$$

Cuando se introduce una muestra que tiene una magnetización $\mathbf{M}$ dentro de la bobina, tenemos que:

$$\mathbf{B} = \mu_o (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.5)$$

El cambio de flujo correspondiente es

$$\Delta \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{M} \quad (3.6)$$

Combinando las ecuaciones (3.3) y (3.6) conduce a

$$-V dt = -n a \mu_o M \quad (3.7)$$

Esto significa que la señal de salida de la bobina es proporcional a la magnetización M pero independiente del campo magnético en el que la magnitud de M ha de ser determinado. En el VSM, la muestra se somete a un movimiento sinusoidal (frecuencia ω) y se induce el voltaje correspondiente en bobinas de captación estacionarias convenientemente situadas. La señal de salida eléctrica de estas últimas bobinas tiene la misma frecuencia ω . Su intensidad es proporcional al momento magnético de la muestra, la amplitud de vibración, y la frecuencia ω .

La muestra a medir se centra en la región entre los polos de un imán, capaz de generar el campo externo aplicado H_0 . Una varilla de muestra vertical fina conecta el soporte de muestras con un conjunto transductor situado encima del imán. El transductor convierte la señal del convertidor de corriente alterna sinusoidal, proporcionada por un circuito oscilador/amplificador, a una vibración sinusoidal vertical de la varilla de muestra. Por lo tanto la muestra se somete a un movimiento sinusoidal en el campo magnético uniforme H_0 . Las bobinas montadas en los polos del imán recogen la señal resultante a partir del movimiento de la muestra. Esta señal de corriente alterna en la frecuencia de vibración es proporcional a la magnitud del momento de la muestra. Sin embargo, ya que también es proporcional a la amplitud de la vibración y la frecuencia, las lecturas del momento magnético tomadas simplemente mediante la medición de la amplitud de la señal están sujetas a errores debido a las variaciones en la amplitud y frecuencia de la vibración. Con el fin de evitar esta dificultad, se emplea con frecuencia una técnica de anulación para obtener lecturas del momento magnético que están libres de estas fuentes de error. Para ello, la técnica VSM hace uso de un condensador de vibración para generar una señal de referencia que varía con momento, amplitud de la vibración, y la frecuencia de la vibración en la misma manera que la señal de las bobinas de recogida. Cuando estas dos señales se procesan de forma adecuada, es posible eliminar los efectos de la amplitud de la vibración y los cambios de frecuencia. En ese caso, se obtienen lecturas que varían sólo con el momento de la muestra.

3.3.2. SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

La influencia del flujo magnético en una unión de Josephson se puede emplear para la medición de campos magnéticos o de magnetización. El elemento básico de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica **SQUID** (Superconducting Quantum Interference Device, por sus siglas en inglés) es un magnetómetro con un anillo de metal superconductor que contiene dos uniones Josephson. El nombre de interferencia cuántica proviene de la de superposición de las funciones de onda de pares de electrones. Un SQUID dc se construye con dos uniones Josephson en forma de anillo al cual se aplica una corriente continua.

Cuando un flujo magnético se aplica al anillo, se genera una corriente inducida alrededor del anillo superconductor. A su vez, esta corriente induce una variación de la tensión de RF (Radio de Frecuencia) a través del circuito. Con un amplificador cerrado se detecta esta variación. Una disposición de realimentación se utiliza para reducir al mínimo la corriente que fluye en el anillo, el tamaño de la corriente de realimentación es una medida del flujo magnético aplicado. En magnetómetros comerciales el método es capaz de medir los momentos magnéticos en el rango $10^{-10} - 10^3 \text{ Am}^2$ con una exactitud gama de 1%. SQUID dc de diseño personalizado pueden tener algunos órdenes de magnitud mayor sensibilidad [108].

3.4. Caracterización Eléctrica.

Las mediciones de transporte de carga eléctrica en los materiales permite estudiar el comportamiento resistivo en función de variables termodinámicas tales como la temperatura y la presión entre otras. Así por ejemplo, la variación de la resistividad eléctrica, ρ en función de la temperatura permite caracterizar a los materiales en aislantes eléctricos, conductores, semiconductores y superconductores.

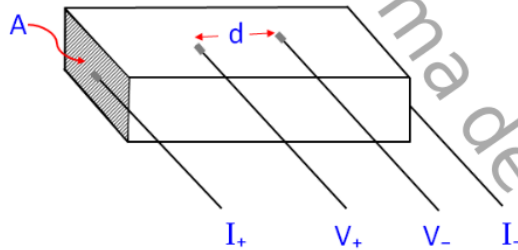


Figura 3.2: Diagrama de alambrado para medir ρ vs T , conocido como el método de cuatro sensores.

El sistema bajo estudio en este proyecto contiene sitios de Fe sustituidos por Mn. Inicialmente y debido a que es un sistema cerámico conteniendo un metal de transición su comportamiento eléctrico se sabe que

es de tipo semiconductor a bajas temperaturas [109, 110]. Dicho comportamiento puede ser modificado con la sustitución de Mn el cual posee un electrón menos que el Fe. Para realizar las mediciones de resistividad se ha utilizado el método de cuatro puntas descrito a continuación.

3.4.1. Método de cuatro sensores para medición de resistividad

En el método de cuatro puntas, dos de ellas se utilizan para proporcionar la corriente a través de la muestra y dos más se sitúan entre las dos puntas anteriores para detectar la caída de voltaje debido a la resistencia eléctrica de la muestra. Un diagrama de circuito simplificado se muestra en la Fig. 3.2. La alternativa inferior al método de cuatro puntas es utilizar los mismos alambres para proporcionar la corriente y la medida de la tensión. Sin embargo, esto es muy indeseable ya que los alambres poseen ellos mismos una resistencia que se añade a las medidas y que se denota como $R_{alambre}$ son susceptibles de ser de una resistencia considerable (y mal caracterizado), que llamaremos $r_{alambre}$. Por otra parte, los contactos eléctricos ganaron muestra de semiconductores a menudo poseen una gran resistencia $r_{contacto}$. Por lo tanto, el método de dos puntas medirá un voltaje:

$$V_{medida} = Ir_{contacto} + Ir_{alambre} + IR \quad (3.8)$$

Este voltaje medido es probable que sea perturbado por otros componentes. El método de cuatro puntas evita este problema porque los dispositivos de medición de tensión típicos tienen impedancias de entrada muy altas. Si suponemos, por un momento, que la impedancia de la tensión de dispositivo de medición en la Fig. 3.2 es infinito, entonces no circulará corriente en los alambres que miden la caída de tensión. En realidad, la mayoría de los dispositivos que son especializados en mediciones de voltaje (multímetros digitales, amplificadores lock-in) tienen una impedancia de entrada eficaces de $\sim 100\text{M}\Omega$. Sin embargo, siempre que la resistencia de la muestra esté por encima de $\sim 1\text{M}\Omega$, muy poca corriente fluirá a través de las puntas de voltaje del circuito, y la tensión medida será debido principalmente a la muestra.

Otros problemas en la medición de la resistencia eléctrica, pueden resultar de la presencia de tensiones térmicas causadas por las uniones entre los diferentes metales en los circuitos cuando están en un gradiente de temperatura (el mecanismo es el mismo que el del termopar). Suponer que se trata de medir una resistencia R utilizando una corriente I . El voltaje medido sería:

$$V_{medida\ 1} = IR + V_{térmica} \quad (3.9)$$

donde $V_{térmica}$ es la contribución de las tensiones térmicas. Se puede evitar esto mediante la inversión de la corriente; en este caso la tensión medida $V_{medida\ 2}$ sería

$$V_{medida\ 2} = -IR + V_{térmica} \quad (3.10)$$

Como las tensiones térmicas no dependen de la dirección de la corriente, entonces la verdadera resistencia podría obtenerse como:

$$R = \frac{V_{medida\ 1} - V_{medida\ 2}}{2I} \quad (3.11)$$

Puede verse que con este método se eliminan las señales parásitas que afectan la medición, que no corresponden a la muestra sino que provienen de otras fuentes.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados, análisis y discusiones de las caracterizaciones estructurales, magnéticas y eléctricas realizadas a los sistemas base hierro $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, a diferentes concentraciones en peso de Mn.

4.1. Síntesis del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25

En este trabajo se estudiaron un lote de 7 muestras sintetizadas mediante utilizando la técnica de reacción en estado sólido (ver capítulo 3). Los reactivos se mezclaron de acuerdo con la estequiometría $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, para sintetizar muestras con concentraciones de Mn: $x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25 .

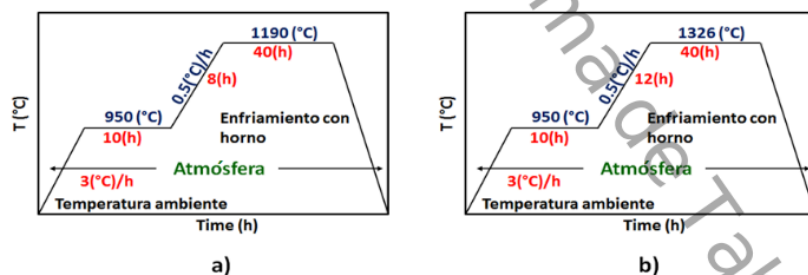


Figura 4.1: Rutas térmicas de sinterización. a) Rampa de calentamiento para $x = 0.00, 0.025$ y 0.05 . b) Rampa de calentamiento para $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25 .

La ruta térmica inicial (ver capítulo 3) de sinterización que se empleó, se obtuvo de la literatura [92]. Dicha ruta fue reportada para la misma triperovskita pero dopada con Ni, pero en este trabajo se modificó para adaptarla al caso con Fe y Mn. Una vez pesados los reactivos, se mezclaron estequímicamente y se pulverizaron con el propósito de aumentar la superficie de contacto entre ellos y así obtener mayor reactividad. Posteriormente, la mezcla se compactó en pastillas cilíndricas de diámetro de media pulgada aplicando 15 Ton – Fuerza/pulg².

Para lograr sintetizar muestras de calidad, se experimentó de modo sistemático con una secuencia consistente en varias rutas térmicas y considerando tiempo y temperatura como variables. De este modo, y de acuerdo con difracción de rayos X, se obtuvieron dos rampas de calentamiento, una para bajas concentraciones de Mn y otra para altas las cuales se observan en la Fig. 4.1. Estos datos, como se explica en la siguiente sección, fueron clave para la síntesis de todas las muestras. Posteriormente al término del proceso de síntesis se procedió a la caracterización estructural, que se presenta a continuación.

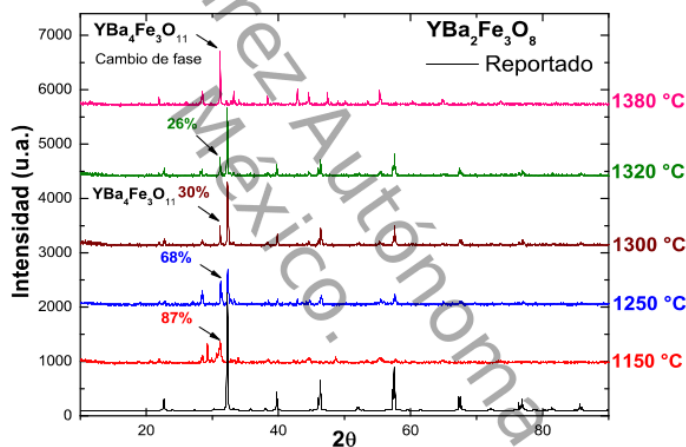


Figura 4.2: Patrón de difracción de rayos X para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, con $x = 0$, a diferentes temperaturas.

4.2. Efecto del Mn en la estructura del $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$

Las muestras policristalinas de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ fueron sintetizados a temperatura ambiente en atmósfera a tubo abierto. Mediante una serie de prueba y error se encontró la ruta y temperatura óptima para la primer muestra a sintetizar ($x = 0$). Una vez determinada la ruta térmica adecuada se procedió a realizar de manera similar la síntesis de las demás concentraciones en peso de Mn. En la Fig. 4.2 se observan los difractogramas para la muestra $x = 0$ tratada a distintas temperaturas. De modo más específico, durante el proceso de síntesis a $T = 1150^\circ\text{C}$, al comparar los resultados con las datos reportados (ver Fig. 4.2), se observó la formación de la fase de impureza $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$ (**YBFO₁₁**) con un 87 % y sólo con un 13 % de la fase $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ (**YBFO₈**). Seguidamente, la misma muestra fue pulverizada durante 30 minutos y sometida a la misma rampa de calentamiento, esta vez aplicando solo una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $T = 1250^\circ\text{C}$, los resultados indicaron que al aumentar la temperatura el porcentaje de fase **YBFO₁₁** disminuía cada vez más (ver Fig. 4.2).

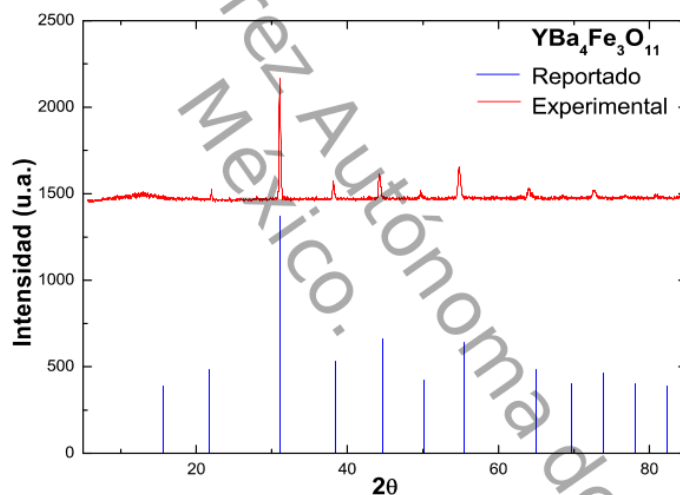


Figura 4.3: Comparación del difractograma de rayos X reportado con el obtenido experimentalmente del sistema $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$.

La disminución de la fase de impureza al pasar de 1150 a 1250°C dio la pauta para someter la muestra a temperaturas más elevadas: 1300 , 1320 y 1380°C . Como puede verse en la figura anterior, una $T = 1320^\circ\text{C}$ favoreció la presencia de la fase de **YBFO₈** en un 74 % mientras que la $T = 1380^\circ\text{C}$ fue totalmente desfavorable, ya que se obtuvo el 100 % de **YBFO₁₁**. En la Fig. 4.3 se compara el difractograma reportado

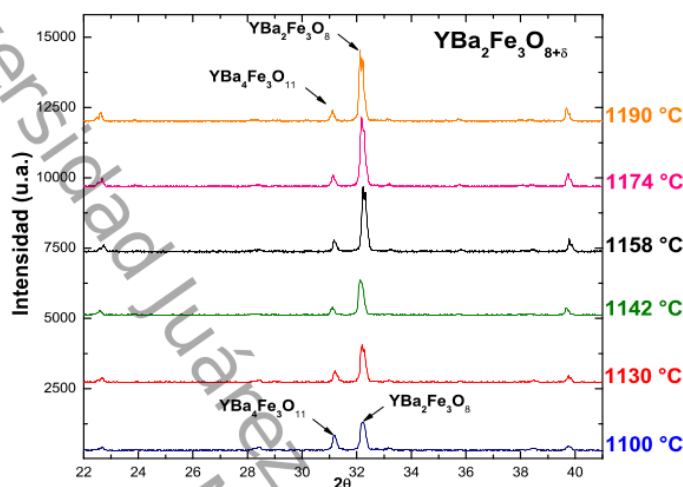


Figura 4.4: Difractograma de rayos X para la muestra $x = 0$ (nuevo tratamiento).

de la fase $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{11}$ [111] con el que resultó al someter la muestra a $T = 1380^\circ\text{C}$ (difractograma superior de la Fig. 4.2) y pueden verse todos los picos correspondientes. Esto sugirió acotar el intervalo de temperatura de síntesis para ubicar el valor óptimo para obtener la mayor cantidad de la fase $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$.

Basados en lo anterior, se sintetizó nuevamente la muestra $x = 0$ para obtener $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Esta vez las temperaturas de prueba fueron: $T = 1100, 1130, 1142, 1158, 1174$ y 1190°C , dentro de las cuales se encontró que la temperatura óptima para la formación de la fase $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ fue $T = 1190^\circ\text{C}$ (ver Fig. 4.4). Con el nuevo tratamiento y el barrido de temperaturas de manera gradual se obtuvo la fase mayoritaria $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ a $T = 1190^\circ\text{C}$, aún con la presencia de la fase parásita $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{11}$ en un porcentaje menor a 10%. Una vez determinada la temperatura adecuada para el sistema de interés se prosiguió con la síntesis de las demás muestras. Se encontró que las muestras $x = 0.025$ y 0.05 , adquieren la fase principal a la misma T que $x = 0$, y para el lote de 4 muestras con altas concentraciones de Mn; $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25 , la temperatura óptima fue $T = 1326^\circ\text{C}$. Lo anterior nos permite concluir que para bajas concentraciones de Mn se requiere menor temperatura, caso contrario con las muestras con alto contenido de Mn. Con la finalidad de que la impureza sea mínima, el tratamiento con sus respectivas temperaturas, se repitió tres veces para cada muestra.

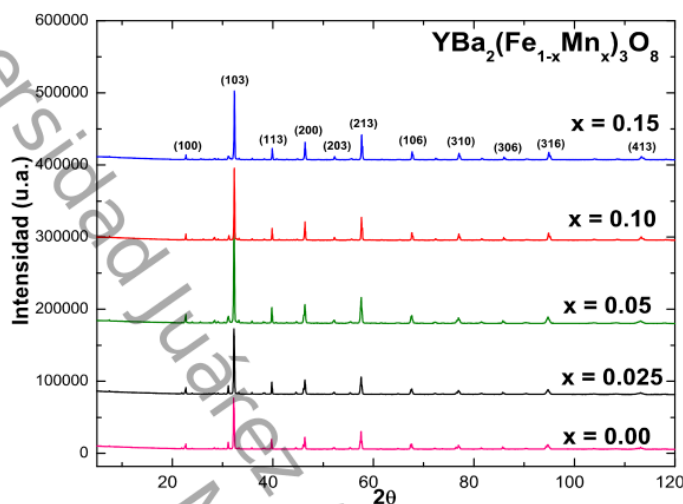


Figura 4.5: Difractogramas de rayos X para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15 .

La aplicación del tratamiento térmico permitió la obtención de muestras que contienen la fase de YBFO_8 por arriba del 90 % tal como puede verificarse en la Fig. 4.5. De igual modo, la fase parásita fue disminuída por debajo del 10 % (esta fase también ha sido estudiada para fines magnéticos mostrados más adelante). En base a los resultados obtenidos de difracción de rayos X se encontró que el límite de solubilidad del Mn en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ está alrededor de 0.15, arriba del cual se favorece una fase de óxido de Mn (MnO_2) indicando que dicho átomo ya no ingresa a la celda. Por esta razón, sólo se realizaron mediciones experimentales en sólo 5 de las 7 muestras que fueron propuestas inicialmente.

Como se puede observar en la Fig. 4.6, las muestras con $x > 0.15$, a saber $x = 0.20$, y 0.25 , presentan reflexiones que no corresponden a las fase YBFO_8 ni a la impureza YBFO_{11} , dichas reflexiones corresponden a una nueva fase de impureza; Mn_2O_3 las cuales fueron tratadas a $T = 1326^\circ\text{C}$. Ambas muestras recibieron los 3 tratamientos térmicos pero no fue favorable para que la fase Mn_2O_3 desapareciera. En la Fig. 4.6 la muestra $x = 0.15$ (fase del YBFO_8) la de mayor pureza por presentar sólo pequeñas trazas del YBFO_{11} , es comparada con las reflexiones, marcadas con *, de donde se concluye que la impureza de Mn_2O_3 es, para efectos prácticos, despreciable. Un análisis más detallado de los resultados de difracción

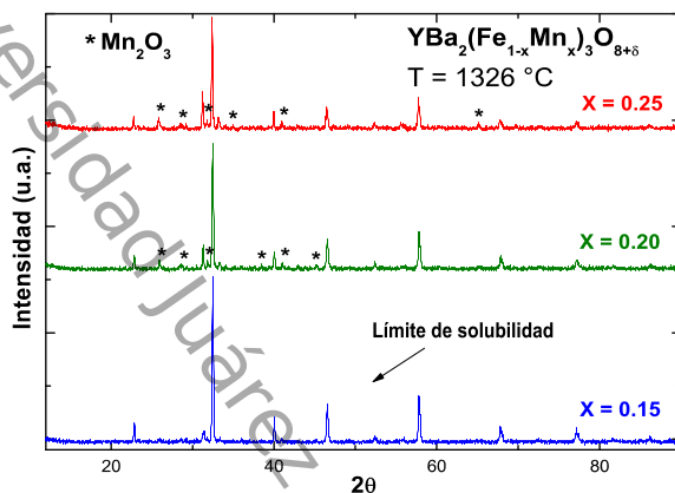


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ para $x = 0.15, 0.20$ y 0.25 . Los cuales determinan el límite de solubilidad del sistema.

de rayos X para los sistemas con las concentraciones $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15 (ver Fig. 4.7) indican que la reflexión principal del YBFO_8 se encuentra en 32.3° correspondiente al plano (103).

Conforme aumenta la concentración en peso de Mn la reflexión se va desplazando hacia la derecha, lo cual indica una disminución de la distancia interplanar. De la misma manera, en la muestra $x = 0$ se presenta un máximo de intensidad doble (este pico doble lo presenta también el difractograma reportado) y de igual forma al aumentar Mn el ancho del máximo de intensidad decrece lo que significa que la estructura del sistema YBFO_8 está siendo alterada, tal como se corrobora y explica más adelante). Cabe destacar que la reflexión señalada con una flecha en 31.11° , corresponde al YBFO_{11} , menor al 10 %.

El comportamiento del máximo de intensidad doble también fue observado en 2θ de 77° correspondiente al plano (310) y en 95° , plano (316). En estas reflexiones el efecto del doble pico inicia del lado izquierdo y se cruza al lado derecho al aumentar el contenido de Mn; este hecho es significativo porque implica que los planos de la celda se están moviendo.

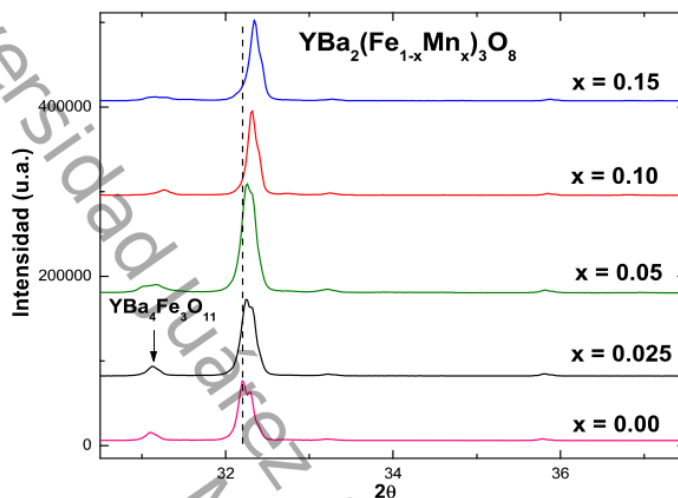


Figura 4.7: Desplazamiento del pico principal de los sistemas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15

Lo anterior ha sido corroborado con los resultados del análisis estructural mediante el refinamiento de los parámetros de la celda por el método de Le Bail (Ver Fig. 4.8). En la Fig. 4.9 puede observarse los difractogramas de rayos X obtenidos experimentalmente (línea punteada) para los sistemas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con concentraciones $x = 0$, $x = 0.025$ y $x = 0.05$ y su respectivo patrón de difracción calculado. Los valores de χ^2 en todos los cálculos nunca excedieron a 7, lo cual es indicativo de un ajuste efectivo.

Con el refinamiento se corroboró que el arreglo cristalino para $x = 0$ corresponde a una celda tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$, como se ha reportado en la literatura [75, 85]: una estructura tipo perovskita (ver capítulo 1). En general, todas las muestras sintetizadas presentan un arreglo tetragonal tipo triple perovskita (grupo espacial $P4/mmm$). De acuerdo con la Fig. 4.8 puede observarse que tanto el parámetro a como el c decrecen con la sustitución de Mn por Fe y por tanto también el volumen experimenta una disminución. Aquí es importante recordar que, a nivel atómico, no se requieren grandes variaciones en la distancia interatómica dentro de un cristal para afectar significativamente las propiedades electrónicas así como también las macroscópicas. Un ajuste lineal como primera aproximación, reveló que por cada unidad porcentual en peso de Mn, el parámetro c decrece ($-0.0041 \text{ \AA}/\% \text{Mn}$) más rápido que el parámetro

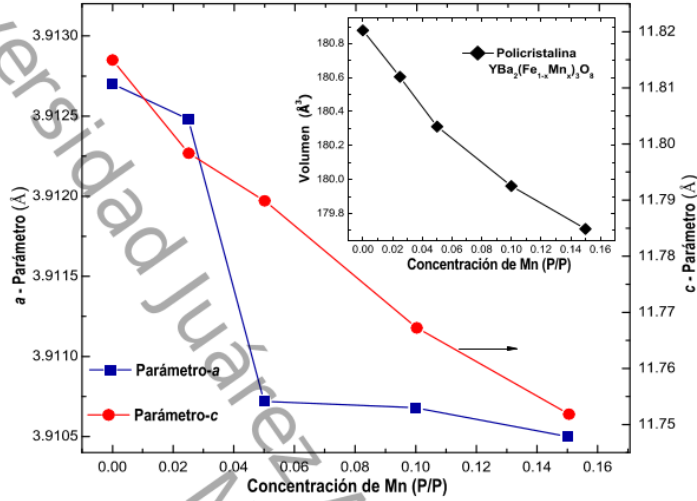


Figura 4.8: Evolución de los parámetros y volumen de la celda cristalina de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ como función de la concentración en peso de Mn.

a ($-0.00015 \text{ \AA} / \% \text{Mn}$). Este hecho indica que la celda tetragonal tiende a adquirir un carácter más cúbico al dopar con Mn, lo cual no es extraño, ya que para sistemas como $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm})\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ la celda es cúbica [80]. Esta cubización, por decirlo de algún modo, parece ser la responsable del traslape y cruzamiento de los máximos a 77 y 95° . La razón de cambio del volumen resultó en $-0.073 \text{ \AA}^3 / \% \text{Mn}$. Estos resultados corresponden a una concentración de Mn de $x = 0.15$, la cual se considera aquí como el límite de solubilidad. La disminución de los parámetros de celda y por tanto del volumen, indican que el Mn, al ser sustituido en los sitios de Fe, está trabajando con un estado de oxidación mayor a $3+$, posiblemente Mn^{4+} (el Fe en ambos sitios Fe(1) y Fe(2) actúa como Fe^{3+} [75, 93]), esto debido a que el radio del Mn^{4+} es más pequeño que el Fe^{3+} , a saber: el radio del Mn^{4+} es $0.53 \text{ \AA}$, que es mucho menor que el del Fe^{3+} ($0.69 \text{ \AA}$), no así para el caso del Mn^{3+} ($0.72 \text{ \AA}$) [112]. Se debe mencionar aquí que se hicieron mediciones XPS (mostrados en una sección más adelante) buscando corroborar lo anterior. Cabe señalar, que los resultados del refinamiento revelaron también que el contenido de la impureza YBFO_{11} es de alrededor del 5% mientras que la parte mayoritaria en porcentaje le correspondiente al YBFO_8 .

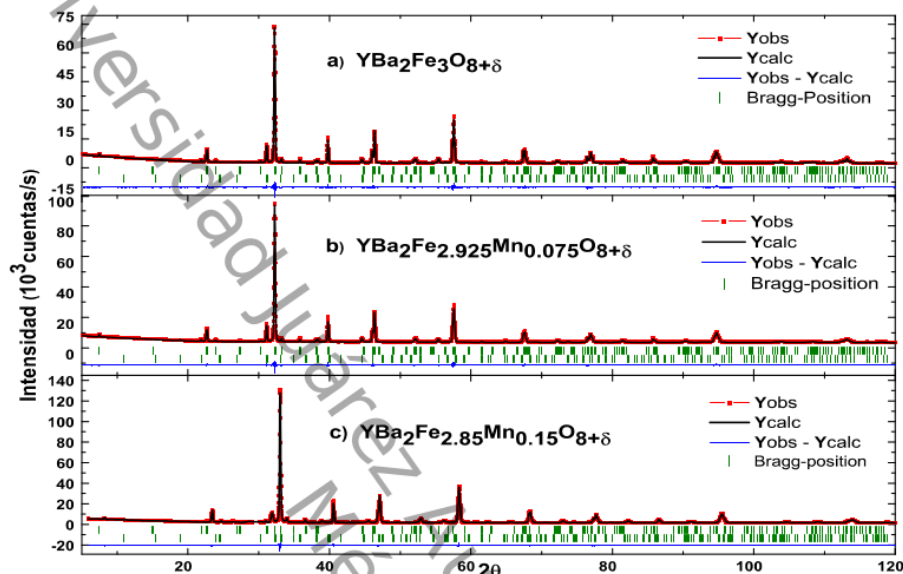


Figura 4.9: Refinamiento Le Bail para los sistemas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con concentraciones a) $x = 0$, b) $x = 0.025$ y c) $x = 0.05$

4.2.1. Determinación de la concentración de Oxígeno

Es notable que con la inserción de Mn la estructura presentó cambios en los parámetros, así como en el volumen. Pero, para indagar si tal variación de los parámetros pudiera estar asociada a variaciones en el contenido de oxígeno y no al Mn, se utilizaron los datos obtenidos por Karen *et al.*, quien determinó el comportamiento de los parámetros de la celda del sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ en función de la concentración de oxígeno (ver Fig. 1.4) [113]. En dicho estudio se encontró que sólo cuando se tienen vacancias de oxígeno, es decir para $\delta < 0$, ambos parámetros a y c cambian de tal modo que la celda tetragonal tiende a volverse ortorrómbica. Contrariamente, cuando $\delta > 0$, ambos parámetros aumentan muy ligeramente al disminuir el contenido de oxígeno. Basados en mediciones de SEM (EDS) presentados más adelante, en este trabajo se determinó el contenido de oxígeno en función de la concentración en peso de Mn para los sistemas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$. Los resultados se observan en la Fig. 4.10, donde se corroboró que se tiene oxígeno en exceso para la muestra sin dopar, es decir: $\delta > 0$ para la muestra $x = 0$ y valores cada vez más pequeños, pero sin llegar a $\delta = 0$ al dopar con Mn. Específicamente el contenido de oxígeno disminuyó

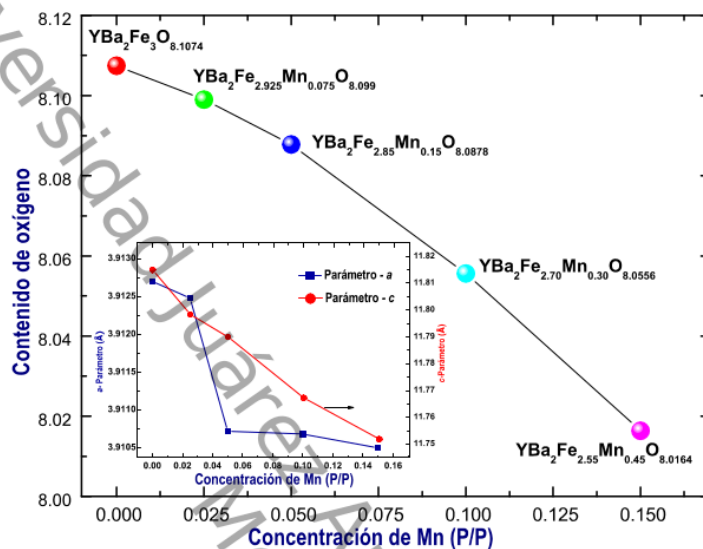


Figura 4.10: Contenido de oxígeno en función de la concentración de Mn en los sistemas cerámicos $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$

al dopar con Mn, tomando un valor de 8.1074 para $x = 0$ hasta 8.0164 para $x = 0.15$. Esta tendencia fue corroborada utilizando los datos de ocupación del oxígeno del refinamiento para cada concentración. Basados en estos datos, puede decirse que inicialmente el exceso de oxígeno para $x = 0$, se ubica en el único lugar disponible, el sitio O(4) que corresponde a la los planos basales, es decir; centro del plano base y cara superior de la celda.

En este contexto, el dopado con Mn está propiciando, indirectamente, vacancias de O las cuales se dan principalmente en el sitio O(3) [75], que conforman al octaedro del Fe (1). Al realizar un refinamiento de las ocupaciones del Mn en el sitio del Fe(2), se obtuvieron valores negativos de ocupación en el ajuste, por lo que dicho sitio no es favorable para la sustitución por Mn. Esto tiene lógica dado que experimentalmente se encontró que el Mn no logra sustituir a todo el Fe en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$. Basados en en los datos estructurales y la variación del contenido de oxígeno que se ha encontrado, hay dos aspectos que parecen apoyar el posible estado de oxidación Mn^{4+} en la sustitución. Primero, que el radio del Mn^{4+} es más pequeño que el del Fe^{3+} , por tanto hay una contracción directa de la celda y menos espacio para oxígenos

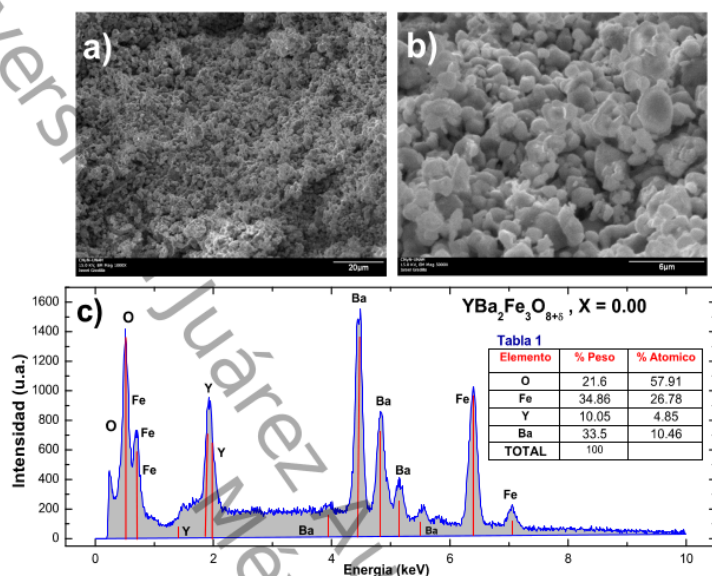


Figura 4.11: Microscopía SEM del sistema cerámico $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0$ a) magnificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla de contenido atómico.

(los oxígenos que están en exceso, los O(4), no forman vacancias al sustituir Mn tanto como los O(3)), como resultado en los sitios O(3) que conforman el octaedro hay menos oxígeno, lo cual concuerda con el hecho de que el parámetro c , asociado al O(3) del octaedro, decrece más rápido que el parámetro a . Debe notarse que estas vacancias contraen indirectamente la celda. Segundo, cabe esperar que la mayor oxidación del Mn en Mn^{4+} , transfiere más carga a menos oxígenos O(3) (vacancias) del octaedro por lo que los oxígenos restantes deben captar más electrones, es decir, se reducen más y aumentan su tamaño atómico lo que nuevamente hace inviable que ocupen un espacio reducido electrostáticamente por el ión más pequeño, Mn^{4+} . El resultado son vacancias de oxígeno, preferencialmente en el sitio O(3) vinculado al parámetro c , inducida por el dopado con Mn. Los resultados de Karen *et al*, sobre el aumento de los parámetros al disminuir el contenido de oxígeno cuando $\delta > 0$, respaldan lo anterior.

4.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Con los resultados del refinamiento Le Bail se observó que las muestras presentaban un alto grado de pureza, lo anterior dio pauta para realizar un estudio microscópico mediante SEM esto con la finalidad de obtener mayor información de la morfología y composición atómica de las mismas. Los resultados de esta caracterización son presentados a continuación. Los sistemas analizados $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15 fueron sintetizados a 1190°C , seguidamente fueron pastillados para esta caracterización y tratados a 1045°C por 24 hrs.

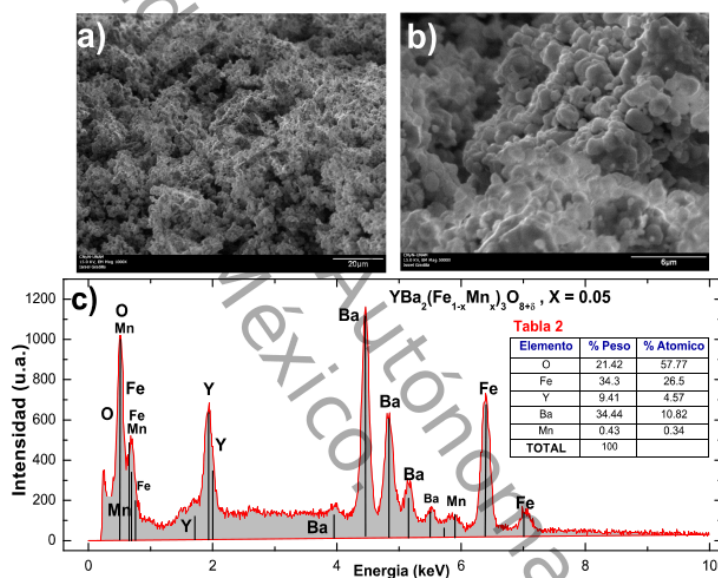


Figura 4.12: Microscopía SEM del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0.05$ a) magnificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla del porcentaje atómico.

Cabe mencionar que sólo se presentan los análisis para las muestras $x = 0, 0.05$ y 0.15 lo anterior para observar la evolución del contenido de oxígeno así como también la inserción de Mn en los sistemas $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, en concentraciones bajas y altas de Mn. La Fig. 4.11a presenta una magnificación a 1000X, donde se observa una estructura que está conformada por micropartículas formando aglomeraciones distribuidas uniformemente. En la Fig. 4.11b se muestra una amplificación a 5000X, el tamaño de grano se observa más claramente, con un valor promedio de $2\ \mu\text{m}$ lo cual implica que la compactación

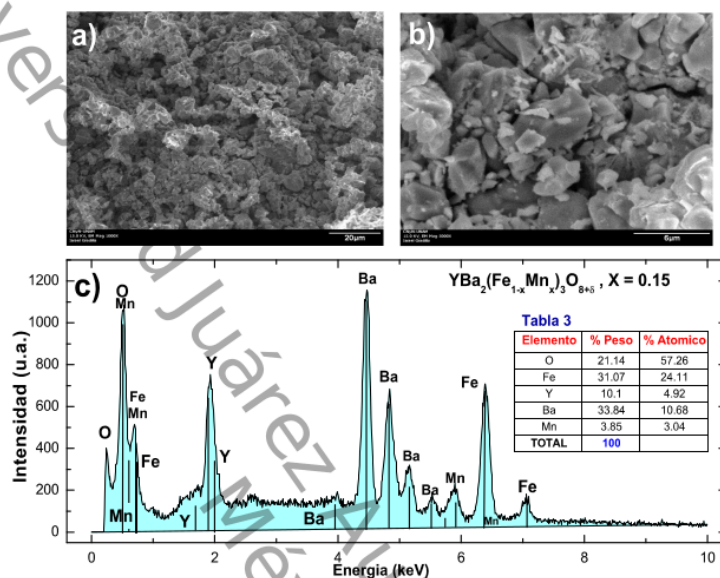


Figura 4.13: Microscopía SEM del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 0.15$ a) amplificación de 1000X, b) magnificación de 5000X, c) espectro EDS y tabla de porcentajes.

favorece la homogeneidad del tamaño de grano. En la Fig. 4.11c se presenta el espectro EDS, este análisis muestra la presencia de los elementos Y, Ba, Fe y O. En la Tabla 1, se presentan datos cuantitativos, en unidades arbitrarias y porcentajes, de los distintos elementos químicos identificados. Los datos son dispuestos en orden general decreciente. Con estos resultados se observa que el sistema es enriquecido en oxígeno, la cual guarda relación con la estequiometría del componente $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Las micrografías SEM tomadas para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0.05$ se observan en la Fig. 4.12. En la magnificación a 1000X (ver Fig. 4.12a) el sistema presenta regiones con alto grado de aglomeraciones para cada una. Estas aglomeraciones están muy unidas por lo cual no es posible visualizar los granos. Una amplificación a 5000X permitió observar la unión y el tamaño de los granos, de igual forma se observó que de una a otra región de aglomeración hay áreas vacías (huecos). El espectro EDS se puede ver en la Fig. 4.12c, el cual presenta los máximos característicos de los elementos presentes. Por otra parte se observa que en esta muestra hay presencia de Mn con bajo porcentaje, tal como debería

esperarse (ver Tabla 2) De igual modo, se observa una pequeña disminución en el contenido de oxígeno (ver Fig. 4.10 para la composición $x = 0.05$).

Las micrografías SEM de la muestra $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0.15$ revelaron que, con bajo una ampliación de 1000X (ver Fig. 4.13a), se pueden visualizar los granos que constituyen al material y que la presencia de huecos entre los granos es mínima, mientras que a 5000X (ver Fig. 4.13b) los granos son mejor definidos y se logra observar que el tamaño de grano para $x = 0.15$ es en promedio más grande que el de los granos para las muestras, $x = 0$ y 0.05 . En el espectro EDS para $x = 0.15$, (ver Fig. 4.13c) la presencia del Mn es más relevante que en la muestra $x = 0.05$, la intensidad y definición de los picos característicos del Mn son notorios. Los resultados indican que existe una cantidad mayor de Mn la cual verifica el aumento estequiométrico correspondiente al aumento de la concentración. De igual modo, se observa que una disminución del contenido de oxígeno (ver la Tabla 3). Es importante destacar que las micrografías SEM de las 3 muestras anteriores, presentan una imagen uniforme, es decir, no se observan manchas negras o trazas de algún otro elemento o compuesto, lo que significa que efectivamente el porcentaje de impureza se encuentra por debajo del rango que no es detectado por SEM.

4.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar el estado de oxidación del Mn al sustituir al Fe en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ se llevaron a cabo mediciones de XPS en cada una de las muestras dopadas. El manganeso se encuentra en la Tabla Periódica en el Grupo VII, Periodo 4, tiene la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Se encuentran compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, siendo los estados más comunes: +2, +4 y +7.

Con los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Le Bail, se observó una disminución en el volumen de la celda en función del contenido de Mn, lo cual es contrario al resultado esperado dado que el radio iónico del Mn^{3+} (0.72 Å) es mayor que el de Fe^{3+} (0.69 Å), ambos en coordinación ocho, y por tanto debería haber un incremento del volumen de la celda y no una disminución [112]. Este resultado inesperado se atribuyó a que el Mn en la estructura del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, está trabajando con un estado de oxidación Mn^{4+} (0.53 Å) [112]. Cabe hacer notar nuevamente, que el Fe en el sistema huésped (YBFO_8) trabaja con Fe^{3+} (con número de coordinación ocho) y radio Fe^{3+} (0.69 Å) [85]. Con la finalidad de arrojar más luz sobre dichos resultados se realizó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para todas las muestras, los cuales se muestran a continuación. El espectro XPS para la muestra policristalina del $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$, con $x = 0$, con un barrido de energía de 0 a 1200 eV se muestra en la Fig. 4.14. En dicha figura puede observarse claramente la presencia de los elementos: Y, Ba, O y Fe. Los orbitales que participan para cada elemento son los siguientes: $\text{Y}3p$ y $\text{Y}3d$, $\text{Ba}3d$ y $\text{Ba}4d$, $\text{O}1s$ y $\text{Fe}2p$.

La energía de amarre del núcleo (Core-Level Binding Energies **CLBE** por sus siglas en inglés) para el $\text{Y}3d$ fueron localizadas en 156.9 eV y 176.17 eV, para el $\text{Y}3p$ fueron localizadas a 310.09 eV y 298.25 eV, las CLBE para el $\text{Ba}3d$ y $\text{Ba}4d$ se encontraron en 792.99 eV y 778 eV, 89.3 eV (NIST XPS database [114]),

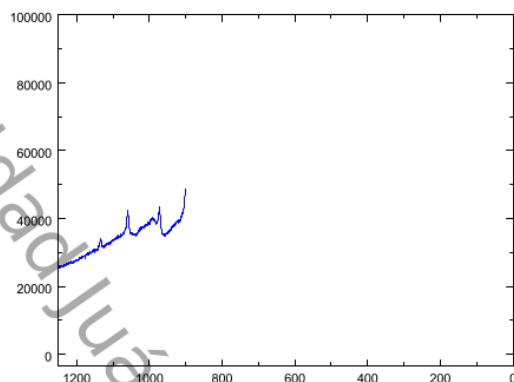


Figura 4.14: Espectro de XPS para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0$

respectivamente. La CLBE del $\text{O}1s$ se encontró en 527.60 eV y el del $\text{Fe}2p$ fue de ~ 711 eV. Los valores encontrados para el $\text{Fe}2p$ muestran que los iones están en los estados de Fe^{3+} y se observan resultados similares en la referencia [115]. Para la muestra $x = 0.05$ las CLBE para el $\text{Ba}3d$ se localiza en 792.88 eV y 777.80 eV (ver Fig. 4.15a), es decir hubo una ligera disminución respecto al caso $x = 0$. Así mismo, para el $\text{Y}3p$ y $\text{Y}3d$, las CLBE se encuentran en 310 y 297.88 eV, 176.01 y 154.9 eV, respectivamente, mientras que las energías de amarre del núcleo para el $\text{Fe}2p$ fueron localizadas en 721.43 y 708.15 eV. Se puede observar que todas las energías para cada elemento presentan una pequeña disminución en comparación con los resultados de la muestra $x = 0$. De modo interesante, para la muestra dopada con $x = 0.05$ de Mn (Fig. 4.15a), el espectro XPS revela la presencia de Mn a través de la emergencia de máximos locales o picos que se localizan en 650.5 y 639.10 eV. Estas máximos, al ser analizados corresponden al orbital $\text{Mn}2p$, específicamente a las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$ del Mn en MnO_2 [116]. Lo que es realmente revelador, es que la diferencia de las energías, ΔE , de estas dos transiciones es de 11.40 eV, valor característico del estado de oxidación Mn^{4+} . Para la muestra con incremento del dopado, a $x = 0.15$ de Mn, el espectro XPS correspondiente (Fig. 4.15b) continúa presentando los dos máximos de las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$ del Mn, es ta vez a 650.50 y 639.01 eV, respectivamente. El resultado del dopado, es un ligero incremento de la diferencia de energía de estas dos transiciones, que ahora adquiere un valor de $\Delta E = 11.49$ eV. Esto es un fuerte indicador de la permanencia del estado de Mn^{4+} bajo las pequeñas concentraciones de Mn que se han realizado.

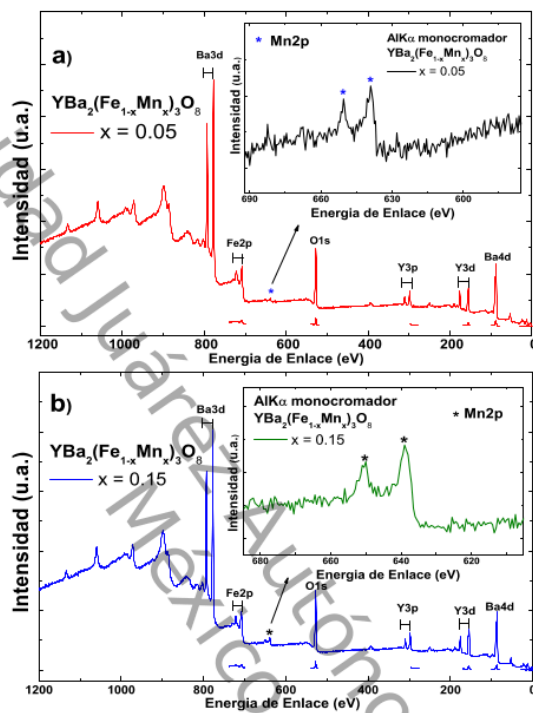


Figura 4.15: Espectro de XPS para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con a) $x = 0.05$ y b) $x = 0.15$.

4.2.4. Comportamiento resistivo en $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica, las cerámicas pueden ser aislantes, semiconductoras y parcialmente conductoras. El superconductor cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, por ejemplo, presenta un comportamiento tipo conductor metálico en el que la resistividad decrece con la disminución de la temperatura, manteniéndose hasta la transición superconductora alrededor de 90 K. Dicho comportamiento está fuertemente vinculado a los electrones que conforman los orbitales d del Cu, el cual está ubicado en los planos CuO_2 , reservorios de carga en la estructura. Se ha reportado que la sustitución atómica con elementos magnéticos, tanto en el sitio del Y como del Cu, pueden o no suprimir al estado superconductor en el compuesto anterior. Así por ejemplo, la sustitución del ión magnético Pr por Y en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, destruye completamente la superconductividad cuando el ión Pr se ubica en la posición del Ba, pero se mantiene

cuando se sustituye en el sitio del Y [7] dando origen al sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Se desprende que la fuente principal asociada con la SC, por decirlo de algún modo, no está localizada en el plano conteniendo Y sino que puede vincularse a los sitios entre las capas de BaO y CuO. En el caso del metal de transición, la sustitución de Cu por Fe en $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (el único que sustituye completamente al Cu) ha dado a una gran variedad de nuevos sistemas perovskitas dopadas [11, 117, 118]. En el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; el Fe sustituye completamente al Cu de los dos sitios: Cu(1) y Cu(2), y provoca un cambio drástico en el comportamiento electrónico ya que el sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es un semiconductor antiferromagnético [109], no superconductor.

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica, el mecanismo que opera para dar origen al transporte de carga en perovskitas es muy distinto al de los metales. Así por ejemplo, en el compuesto $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$, (isoestructural al $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$), el mecanismo es de tipo VRH 3D [105], es decir tridimensional [80], (inicialmente fue reportado un mecanismo de conducción eléctrica tipo Arrhenius: $\rho(T) = \rho_0 e^{-(\frac{\Delta E}{k_B T})}$, pero mediciones a altas temperaturas comprobaron que el modelo que lo describe mejor es el VRH [109]). En el mecanismo VRH, la resistividad como función de la temperatura varía como: $\rho(T) = \rho_0 e^{(\frac{T_0}{T})^p}$, donde $p = 1/4$ y T_0 es un indicador del modelo que está relacionada inversamente con la densidad de estados al nivel de Fermi del siguiente modo:

$$T_0 = \frac{\beta}{D(E_F) a^3 k_B}$$

con $D(E_F)$ la densidad de estados al nivel de Fermi, k_B la constante de Boltzmann, β es un factor numérico aprox. 21 [55, 119] y a es la distancia o radio de localización de los estados cercanos al nivel de Fermi.

Una conductividad tipo VRH se origina cuando los electrones de valencia se encuentran enlazados a los pozos de potencial que resultan de los defectos conocidos colectivamente como trampas. Los niveles de energía debido a los defectos se encuentran localizados a una profundidad ΔE por lo tanto, si tales electrones reciben energía térmica igual a la energía anterior ellos podrán escapar y moverse a través del material generando una corriente eléctrica. En tales situaciones la conductividad eléctrica $\sigma(T)$ es directamente proporcional a la probabilidad de que los electrones puedan escapar de las trampas. De la mecánica estadística [120], esta probabilidad es proporcional a $e^{-(\Delta E/k_B T)}$.

De acuerdo con esto, la conductividad se puede expresar como: $\sigma \approx A e^{-(\frac{\Delta E}{k_B T})}$, la constante A es la conductividad cuando la temperatura tiende a infinito que para efectos prácticos se cumple cuando $\Delta E \ll k_B T$ y esto a su vez se satisface para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente que es donde es válida la distribución de Boltzmann. Cabe recordar que el modelo para la conducción tipo Arrhenius asume una estructura cristalina y un band gap (brecha de banda) definidos, donde los defectos e impurezas desempeñan un papel preponderante: el transporte electrónico es afectado por la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. De modo distinto, el modelo VRH describe a un sistema que contiene un gran número de defectos, o una estructura distorsionada, que son

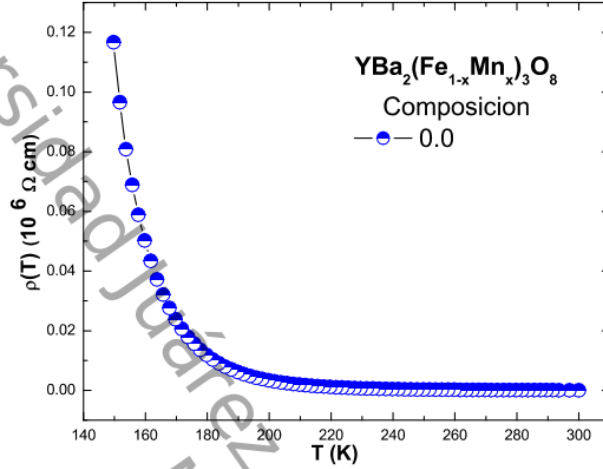


Figura 4.16: Resistividad eléctrica como función de la temperatura para el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$. Nótese el comportamiento tipo semiconductor.

los factores causantes de una aleatoriedad en la energía potencial a través de todo el cristal. Tales defectos aleatorios generan estados electrónicos localizados. Además, la conducción electrónica es térmicamente activada generando tunelaje desde un estado localizado a otro, tanto en energía como en espacio.

Más específicamente, los electrones que generan la corriente eléctrica se mueven en un potencial aleatorio, gravitando en los pozos a bajas temperaturas, pero pueden moverse a través del sistema mediante tunelamiento o hopping a pozos de potencial adyacentes. El caso del sistema policristalino, $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, es interesante porque en su estructura existe una gran cantidad de defectos, en particular las vacancias de oxígeno que, debido a la policristalinidad, están dispersas aleatoriamente por todo el cristal. Más específicamente, el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ es una cerámica con sitios de oxígeno ocupados con cierto grado de aleatoriedad, y ha sido caracterizada en la literatura como semiconductor tipo p [121], y también como aislante [80].

Con la finalidad de indagar si el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sin dopar y dopado con Mn, sigue el modelo Arrhenius o [51], se midieron las curvas de $\rho(T)$ para varias muestras con distintos contenidos de Mn. Las curvas de resistividad eléctrica como función de la temperatura, se midieron en el rango de $150 < T < 300 \text{ K}$. Lo anterior debido a que, para temperaturas menores a 150 K, el sistema satura la fuente de corriente y por otro lado, sólo se tiene acceso a temperaturas alrededor de 300 K. En la Fig. 4.16 se puede observar el comportamiento resistivo para la muestra $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0$. Desde temperatura ambiente, la resistividad aumenta exponencialmente, un comportamiento típico de sistemas

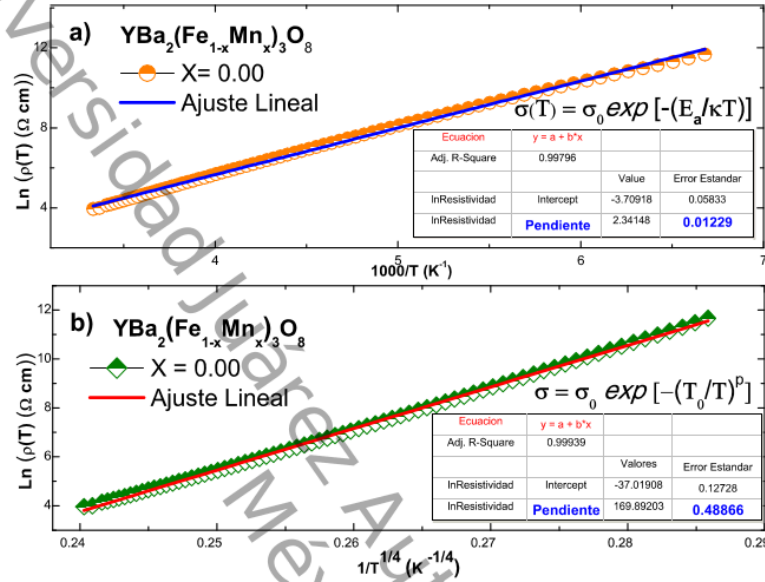
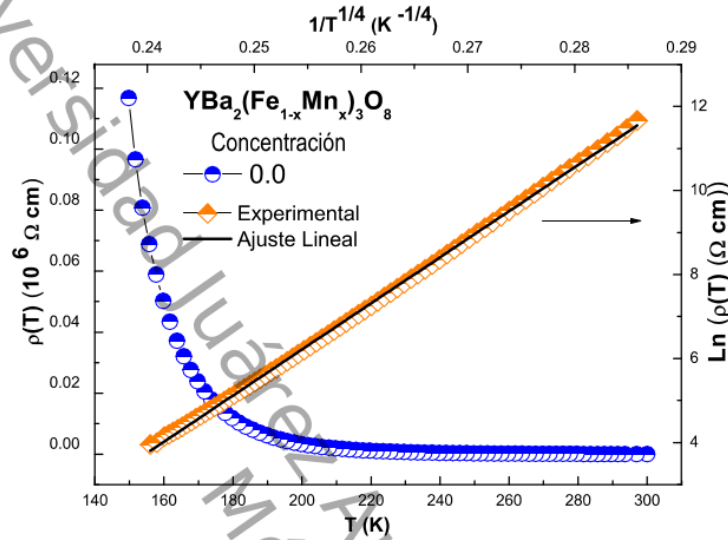


Figura 4.17: Ajuste lineal para el sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8-\delta}$ con $x = 0$, a) Análisis de ρ vs T por el modelo tipo Arrhenius, b) Ajuste por el modelo VRH.

semiconductores y aislantes eléctricos, y continua aumentando hasta una T aprox. de 150 K donde satura la fuente de corriente. En la Fig. 4.17 se usó la representación $\text{Ln}(\rho(T))$ versus $T^{-1/4}$ para el modelo VRH y $\text{Ln}(\rho(T))$ versus $1000/T$ para el modelo Arrhenius, ambas para la muestra $x = 0$. En la Fig. 4.17 a) se muestra el ajuste lineal utilizando el modelo ³⁰ Arrhenius y en la Fig. 4.17 b) el modelo VRH. Una comparación de los modelos anteriores muestra que el modelo VRH es el que mejor se ajusta a los datos, con una bondad del ajuste de 0.99939, a diferencia del modelo Arrhenius con una bondad del ajuste de 0.99796, ambos en el mismo intervalo de temperatura. El exponente $p = 1/4$ fue el que mejor ajustó y corresponde a un mecanismo de conducción VRH en tres dimensiones, lo cual implica una conductividad de bulto. Un comportamiento similar ha sido también observado en los sistemas de estequiometría similar: $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+x}$, ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$) en el mismo intervalo de temperatura arriba mencionado. Similar al caso del $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$, inicialmente, a estos sistemas se les asignó un comportamiento tipo Arrhenius [109], pero mediciones posteriores a temperaturas mayores a 300 K, [80] revelaron comportamiento tipo VRH.

Figura 4.18: $\rho(T)$ y ajuste VRH para el sistema YBFO con $x = 0$

En la Fig. 4.18 se muestra la curva $\rho(T)$ junto con su ajuste lineal usando el modelo VRH para la muestra $x = 0$. Del resultado anterior se calculó una temperatura $T_o = 8.33 \times 10^8$ K, un valor típico para semiconductores [122]. Al dopar con Mn, el comportamiento tipo semiconductor se mantiene, sin embargo el valor de la resistividad cada vez es mayor a más altas temperaturas, ver Fig. 4.19. De igual modo, T_o adquiere valores con una tendencia creciente al dopar con Mn, así $T_o = 9.53 \times 10^8$ K para $x = 0.1$. En la siguiente tabla se muestra la evolución de T_o en función de la concentración de Mn. Es interesante notar que un incremento del valor de la resistividad al aumentar el contenido de Mn, es consistente con la disminución del volumen de la celda.

x	T_o (K)
0.0	8.33×10^8
0.05	7.18×10^8
0.10	9.53×10^8
0.15	11.6×10^8

Tabla 4.1: Evolución de T_o en función de la concentración de Mn

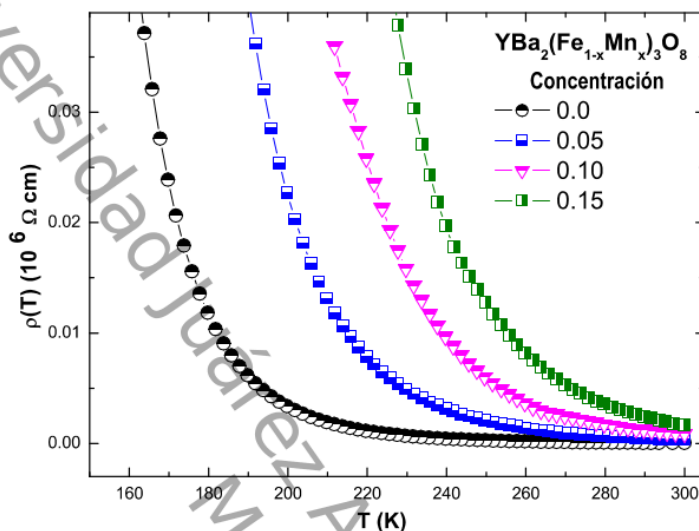


Figura 4.19: Resistividad en función de la temperatura de $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_8$, para diferentes concentraciones de Mn, con $0.0 \leq x \leq 0.15$.

Esto implica que los átomos que actúan como centros dispersores de electrones están ahora más cercanos unos de otros y las colisiones son más frecuentes incrementando el valor de la resistividad eléctrica. El aumento de la resistividad parece estar relacionado al dopado con Mn no a la ligera disminución que se ha observado del contenido de oxígeno. Esto último concuerda con la literatura [75] donde se ha reportado que, para contenidos de oxígeno con $0 < \delta < 0.15$, la celda no modifica su tetragonalidad ni cambia su volumen, significativamente.

Otro aspecto observado con el dopaje con Mn fue la permanencia del comportamiento VRH, 3D, ver Fig. 4.20. Las temperaturas T_o correspondientes a cada composición presentan una tendencia hacia el incremento, aunque inicialmente hay un ligero decremento que no se mantiene al aumentar la concentración de Mn. De acuerdo con la tendencia creciente de T_o como función de la concentración de Mn, y considerando una densidad de estados al nivel de Fermi cuasi constante, entonces tal aumento de T_o parece estar asociado a una disminución de la distancia promedio de localización de los estados cercanos al nivel de Fermi.

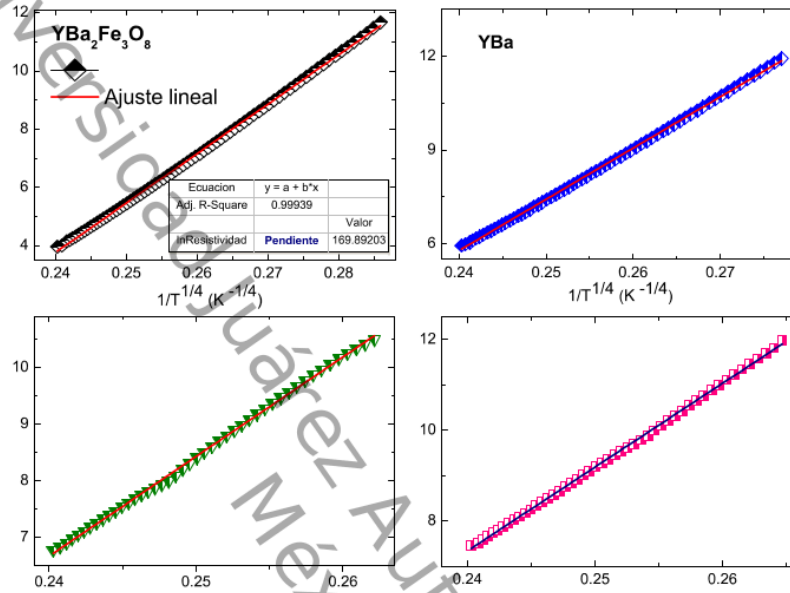


Figura 4.20: Ajuste de las curvas $\rho(T)$ para cuatro concentraciones en peso de Mn, utilizando el modelo VRH con $p = 1/4$.

4.2.5. Comportamiento magnético $M(T, H)$ y $\chi(T)$

El compuesto $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ posee Fe, un elemento cuyo momento magnético no es despreciable. Se espera por tanto que el comportamiento magnético de dicho compuesto, esté completamente gobernado por las características magnéticas de del Fe en su estado iónico. Para indagar sobre el comportamiento magnético y el efecto de la sustitución de Mn, se realizaron mediciones de magnetización, M en función de la temperatura para: $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15 . M fue determinada como función tanto de la temperatura como del campo magnético aplicado.

En la Fig. 4.21 se presenta la variación que adquiere $M(T)$ a bajo campo, específicamente a 1000 Oe, para la composición $x = 0$. Claramente puede verse que el sistema presenta un comportamiento paramagnético por debajo de 300 K. Esto resultó no esperado dado que el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es un AF con una T_N

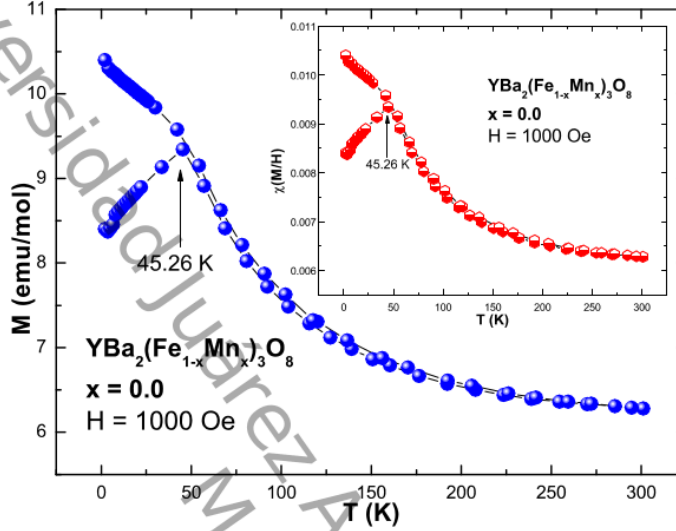


Figura 4.21: $M(T)$ del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a campo $H = 1000$ Oe. El recuadro muestra $\chi(T)$ para el mismo compuesto. Notar la transición en 45.26 K.

de aprox. 660 K. A tal temperatura, los momentos magnéticos se acoplan de tal modo que la magnetización comienza a disminuir abruptamente y dando inicio a la transición AF. Esta disminución de $M(T)$ debería sostenerse hasta prácticamente la temperatura más baja si no hay ninguna otra transición. Es aquí donde, de modo sorpresivo para la misma composición, se observó también una transición magnética en $M(T)$ alrededor de $T_m = 45.26$ K. Para determinar si tal transición estaba vinculada a la impureza presente más significativa, $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$, se midió $M(T)$ al mismo campo $H = 1000$ Oe, como en el caso del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Cabe recordar que el sistema $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$, como se mencionó más arriba, se sintetizó aparte con una muy buena pureza (ver Fig. 4.3).

Una gráfica de $\chi(T)$ para este sistema puede verse en la Fig. 4.22. Su comportamiento es paramagnético desde temperatura ambiente hasta 17 K, donde experimenta una transición. Esto corrobora que la transición observada en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 45.26 K, no está relacionada con la presencia de la impureza $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$. La otra impureza presente, pero en cantidades menores al 1% en todas las muestras estudiadas aquí, es el Mn_2O_3 o hausmannita (ver Fig. 4.6). Esta impureza presenta una transición antiferromagnética a $T_N = 80$ K [123] por lo cual tampoco se puede asociar con la transición a T_m .

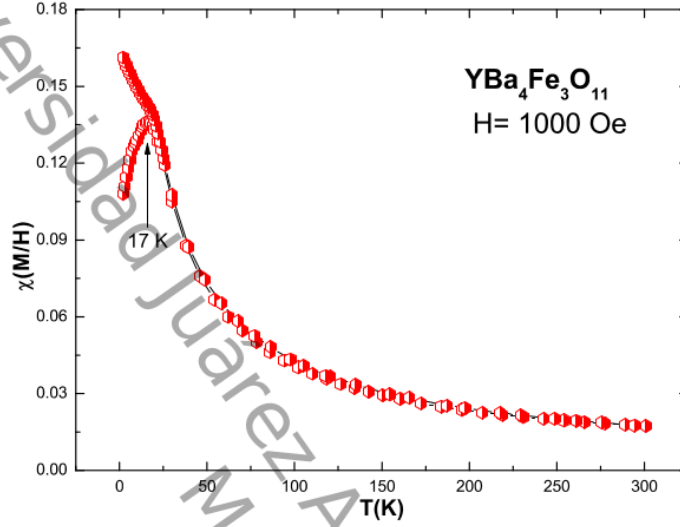


Figura 4.22: Comportamiento de $\chi(T)$ a campo $H = 1000$ Oe para el sistema $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$. Notar la transición a 17 K.

Por su composición, otras posibles impurezas, aunque no detectadas en los difractogramas que se realizaron, podrían ser BaFeO_3 y BaFe_2O_4 , sin embargo, el primero es ferromagnético con una temperatura de Curie de 111 K [124] y el segundo un antiferromagneto con $T_N = 880$ K [125]. Utilizando un ajuste con la ley de Curie para la región paramagnética de $M(T)$ del $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$:

$$\chi = \frac{Np^2\mu_B}{3k_B T}$$

donde, N es el número total de átomos magnéticos por celda, p , el número efectivo de magnetones de Bohr, μ_B magnetón de Bohr, se calculó que el número de magnetones de Bohr que posee el Fe en este sistema es de $4.82\mu_B$. Este hecho implica que el Fe está presente con un estado de oxidación 2+ dado que, teóricamente, el número de magnetones de Bohr calculado para el ión Fe^{2+} es de $4.9\mu_B$, con un momento angular orbital extinguido (quenching) [99].

Para determinar el tipo de transición magnética observada a 45.26 K en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.5}$, se realizó una medición de ciclo de histéresis, M vs H , a una temperatura de 10 K (ver Fig. 4.23). Dado que el área

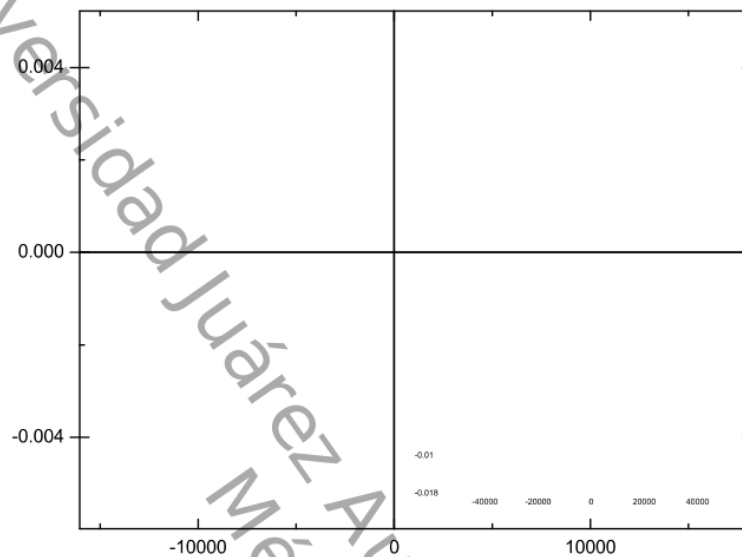


Figura 4.23: Amplificación de una sección de la curva de histéresis $M(H)$ a $T = 10$ K del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. El recuadro muestra la curva completa de $M(H)$.

bajo la curva es diferente de cero con $A = 2408$ emuOe, el ordenamiento magnético debajo de 45.26 K es claramente de tipo ferromagnético débil. El cálculo de los magnetones de Bohr efectivos para el caso de la muestra $x = 0$, arrojó un valor de $1.24 \mu_B$, lo cual respalda la transición hacia un ferromagnetismo débil a 45.26 K. Al añadir Mn, se observó una tendencia hacia una disminución de los magnetones de Bohr para el metal de transición así por ejemplo; para el caso $x = 0.025$, $\mu_{eff} = 0.97 \mu_B$. Estos resultados permiten inferir que la transición magnética a bajas temperaturas del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, muy posiblemente, no es causado por alguna impureza sino que es propia de este sistema. Considerando la estructura y la presencia de iones de oxígeno, distribuidos de manera aleatoria, es muy probable que la minimización de la dispersión térmica favorezca una interacción magnética de superintercambio (mediada por oxígeno) entre los iones de Fe^{3+} , generando así una forma de espin cantedo (ferromagnetismo débil) que no se cancela completamente. Este estado de espin cantedo rompe el estado AF que es favorable a muy altas temperaturas (660 K).

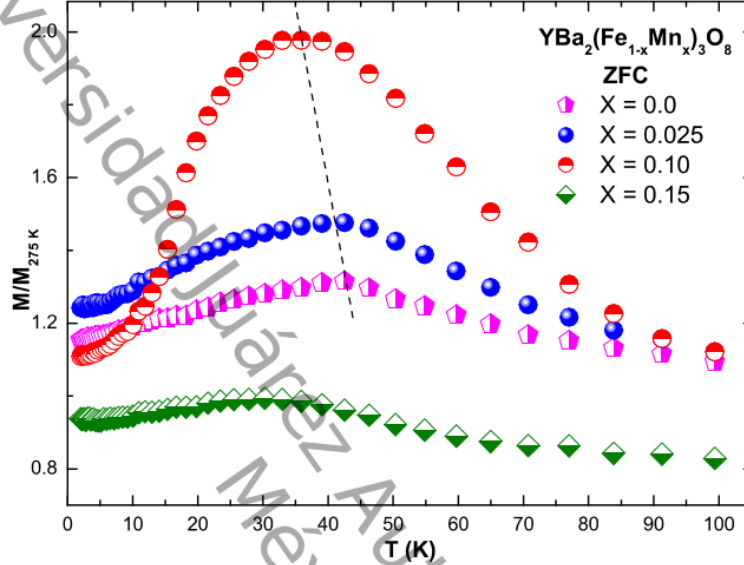


Figura 4.24: $M(T)$ normalizada a 275 K del $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ para diferentes concentraciones de Mn, todas a un campo aplicado de $H = 1000$ Oe.

En la Fig. 4.24 se muestra la variación de $M(T)$ a campo $H = 1000$ Oe y normalizada a 275 K, para diferentes concentraciones de Mn. Puede verse que al dopar con Mn, la temperatura de transición, T_m , es afectada significativamente, disminuyendo su valor a una razón de -0.69 K por cada porcentaje en peso de Mn añadido (ver Fig 4.25). Esto puede ser explicado considerando un mecanismo con dos componentes: el primero, debido a la disminución del contenido de los iones Fe^{3+} cuyo $\mu_{\text{Fe}^{3+}} > \mu_{\text{Mn}^{4+}}$ y, segundo por consecuencia, la disminución de la interacción de superintercambio mediada por los iones de oxígeno. El resultado es la alteración o debilitamiento del estado magnético lo cual conduce a una disminución de T_m . Por otro lado, al realizar un ajuste en la región paramagnética para la muestra $x = 0.025$, se obtuvo que el número de los magnetones de Bohr asociados al elemento magnético es de $1.1 \mu_B$, esto implica una disminución al comparar con la muestra sin dopar. Se concluye que el dopado con Mn, modifica levemente la naturaleza ferromagnética débil tal como se comprueba con los ciclos de histéresis $M(H)$ realizados a $T = 10$ K para diferentes concentraciones de Mn (ver Fig. 4.26). La histéresis continúa observándose para todas las concentraciones de Mn.

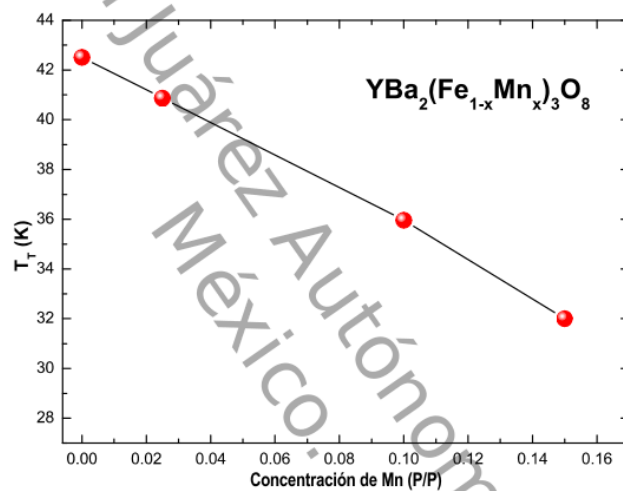


Figura 4.25: Variación de la temperatura de transición magnética T_m que presenta el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ como función de la concentración en peso de Mn.

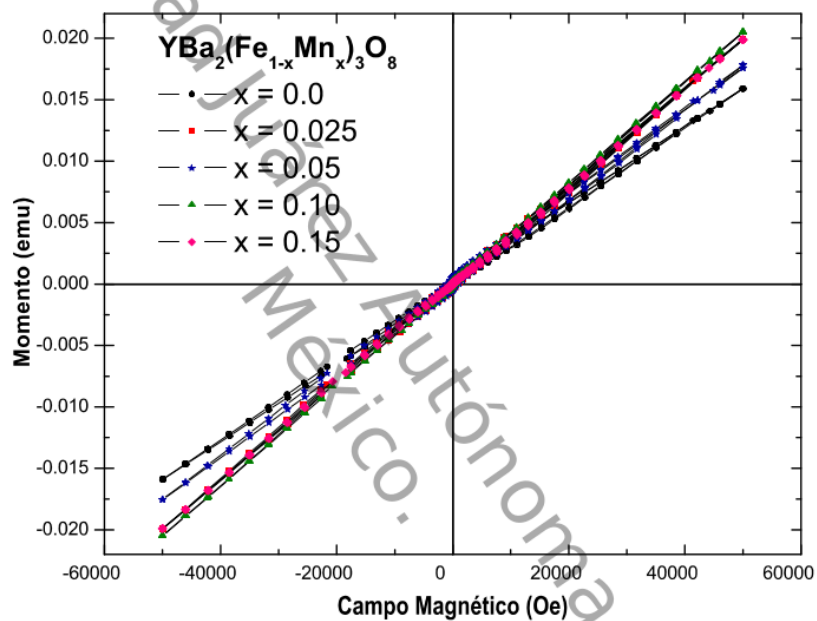


Figura 4.26: Curvas de histéresis $M(H)$ a $T = 10$ K para $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.10$ y 0.15 .

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis, estudios estructurales, electrónicos y magnéticos del sistema $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ dopado con Mn. Los resultados después de un estudio sistemático son los siguientes:

La temperatura óptima para sintetizar $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ con bajas concentraciones de Mn, $x = 0, 0.025, 0.05$ es de 1190°C . Para altas concentraciones de Mn; $x = 0.10, 0.15$, la temperatura óptima fue $T = 1326^\circ\text{C}$. Para las concentraciones; $x = 0.20$ y 0.25 , se obtiene la fase de impureza MnO_2 , indicador de que el límite de solubilidad del Mn se obtiene en $x = 0.15$.

Desde el punto de vista estructural, el dopaje con Mn provoca una disminución en ambos parámetros de la celda unitaria. Específicamente, por cada porcentaje de concentración en peso de Mn, el parámetro- c disminuye a una razón de $-0.0041 \text{ \AA} / \% \text{Mn}$ y por tanto más rápidamente que el parámetro- a el cual decrece a la razón de $-0.00015 \text{ \AA} / \% \text{Mn}$. El volumen disminuye a la razón $-0.073 \text{ \AA}^3 / \% \text{Mn}$. Todos estos valores para concentraciones de Mn de $0 \leq x \leq 0.15$. Considerando la disminución de los parámetros y del volumen de la celda con el dopado de Mn, se cree que el Mn sustituido en YBFO_8 trabaja con estado de oxidación mayor a $3+$, posiblemente $4+$. Dicho estado de oxidación genera directa e indirectamente una contracción de la celda. Directamente porque el radio del Mn^{4+} es más pequeño que el del Fe^{3+} e indirectamente generando vacancias de oxígeno en el sitio O(3). La contracción directa genera menos espacio para los oxígenos (los oxígenos que están en exceso O(4), no forman vacancias al sustituir Mn preferencialmente como los O(3)), como resultado en los sitios O(3) que conforman el octaedro hay menos oxígeno. Esto concordó con el hecho de que el parámetro- c decrece más rápido que el a y que dicho parámetro- c está asociado al O(3) del octaedro. Debido a la mayor oxidación del Mn en Mn^{4+} , se transfiere más carga a menos oxígenos O(3)(vacancias) del octaedro por lo que los oxígenos restantes captan más electrones, es decir, se reducen más y aumentan su tamaño atómico lo que nuevamente hace inviable que ocupen un espacio reducido electrostáticamente por el ión más pequeño, Mn^{4+} . El resultado son vacancias de oxígeno, preferencialmente en el sitio O(3), inducida por el dopado con Mn.

Mediante el análisis de los máximos de intensidad en mediciones XPS, se obtuvieron indicios de un estado de oxidación Mn^{4+} a través de la presencia de los picos localizados alrededor de 650 y 639 eV, ambos correspondientes al $\text{Mn}2p$. Desde el punto de vista resistivo, ambos sistemas con y sin Mn, se adaptan muy bien al modelo VRH 3D, lo cual es un claro indicador de la presencia de estados localizados cercanos al nivel de Fermi. Bajo el dopado, las distancias de tales estados fluctúa ligeramente con una tendencia al incremento siendo esto el origen del aumento de la resistividad con el contenido de Mn. Magnéticamente el $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ reveló un comportamiento paramagnético por debajo de 300 K hasta 45.26 K donde experimentó una transición magnética, que por la presencia de ciclo de histéresis en mediciones M vs H a $T < 50\text{K}$, se cree es una señal ferromagnética débil debido a un canteamiento de espines. Se descartó que tal transición estuviera relacionada a las impurezas $\text{YBa}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11}$ y Mn_2O_3 , (presentes en una cantidad menor a 5 y 1 %, respectivamente) ya que la primera presentó una transición hacia un ferromagnetismo débil a 16 K y la segunda, según reportes, posee una $T_N = 80\text{ K}$. Al dopar con Mn, el momento magnético del sitio del metal de transición tiende a disminuir. Además, la transición ferromagnética débil en 45.26 K, del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, disminuye a una razón de -0.69 K por cada porcentaje en peso de Mn. Esta disminución de la temperatura del ordenamiento sugirió que el acercamiento de las átomos de transición por el dopado con un ión menos magnético Mn^{4+} que el Fe^{3+} , no es favorable para el acoplamiento magnético posiblemente a un desorden de momentos magnéticos. La implicación inmediata es un estado magnético no favorable para el desarrollo de la SC en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ dopado con Mn.

El ferromagnetismo, puede tolerar grandes concentraciones de dopaje magnético, pero la SC sólo puede tolerar grandes concentraciones de átomos no magnéticos. La insensibilidad de los superconductores a átomos no magnéticos, se debe básicamente al hecho de que los pares de Cooper tienen momento angular igual a cero, hecho que no se satisface en la presencia de especies magnéticas. El dopado con Mn en el sitio del Fe en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ afecta el ferromagnetismo débil disminuyendo la temperatura de transición a la cual aparece. Eventualmente, si no existiese un límite de solubilidad, el sistema dopado podría ser superconductor.

Apéndice A

FullProf Suite

A.1. FullProf

FullProf es un software diseñado para el análisis de difractogramas obtenidos por rayos X o neutrones. El programa también puede ser usado como una herramienta de asociación de contornos. El refinamiento de estructuras cristalinas pueden realizarse en conjunto con los datos obtenidos experimentalmente. El primer paso para la determinación estructural de las muestras a partir de los datos de rayos X es el indexado (TREOR es un programa de indexación para patrones de difracción de rayos x) es decir, la asignación de índices de Miller a cada uno de las reflexiones principales de difracción. Esto permite el refinamiento de los parámetros de la celda. Posteriormente esta información obtenida se corrobora con datos reportados para saber si existe un compuesto con estructura conocida o isoestructural al compuesto que estamos analizando. De ser así, se toma la información estructural refinada: grupo espacial, posiciones atómicas, factores térmico y factores de ocupación de cada átomo. Con esto generamos un fichero en el programa FullProf para llevar a cabo el refinamiento estructural por el método de rietveld.

Si se encuentra información sobre el compuesto que se está analizando, entonces será necesaria la asignación del grupo espacial. Con esto se hace uso del método de Le Bail para extraer los factores de estructura correspondientes y efectuar un ajuste preliminar de los parámetros de fondo, del perfil, de la celda unitaria. Finalmente se introduce al programa de FullProf la información obtenida para efectuar un refinamiento por el método de rietveld. El refinamiento utilizando FullProf en este proyecto de investigación se realizó mediante una serie de pasos descritos a continuación.

A.2. Refinamiento Le Bail

Por una parte el software FullProf permite usar el método de Le Bail, que consiste en la extracción de las intensidades integradas, y simuladas para la determinación de las posiciones atómicas. En el proceso de ajuste del perfil de difracción experimental juega un papel esencial el orden en el que se refinan las variables que lo describen. No se deben refinar todas las variables desde el principio de manera simultánea, deben liberarse progresivamente comprobando que el grado de ajuste va mejorando mediante los índices (criterios de ajuste). Para comenzar el refinamiento ejecutamos el programa **FullProf**, el programa nos pide el archivo de instrucciones *.PCR¹ que queremos utilizar (tiene que ser llamado con el mismo nombre que el archivo *.dat) y después nos pide el archivo de datos *.dat.



Figura A.1: Archivo *.pcr del sistema generado con el Software FullProf.

Para el refinamiento de las muestras del sistema $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$ se utilizó el modelo inicial que se encuentra en el archivo *.PCR descrito en la Fig. A1, y los datos de la medición de la muestra en un archivo *.dat.

Posteriormente se selecciona el background points (los puntos del fondo). En el archivo *.PCR se agregan los parámetros de la estructura, el grupo espacial y los puntos seleccionados del fondo (background). Se seleccionan los parámetros de red y w que es el ancho de las reflexiones para iniciar el refinamiento (ver Fig.A2).

¹Para mayor información sobre la elaboración del archivo *.PCR revisar el manual de fullprof.

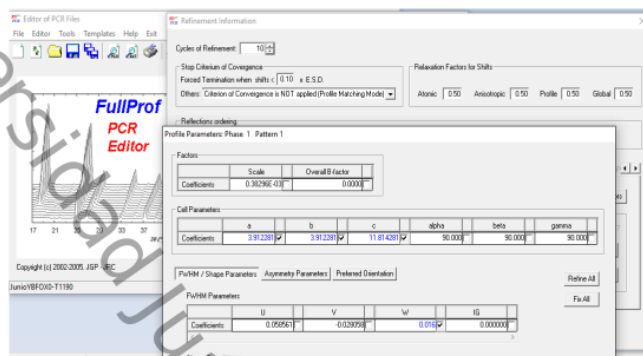


Figura A.2: Refinamiento de los parámetros de red y ancho de las reflexiones.

Además de refinar los parámetros de la celda se refinan los siguientes parámetros: zero, el parámetro u, v y la asimetría, siguiendo el orden y procedimiento como se muestra en la fig.A3.

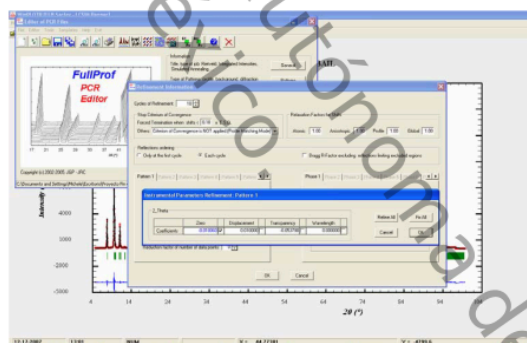


Figura A.3: Refinamiento del parámetro zero.

En la pantalla aparece el difractograma experimental, el calculado y la diferencia entre ambos en la parte inferior (ver fig.A4). Aquí es muy importante para el refinamiento fijarse en la línea azul que es la diferencia entre la $Y_{obs} - Y_{calc}$. De manera que al ir refinando esa línea debe hacerse más pequeña. Cuando el ajuste funciona de manera correcta, FULLPROF sobrescribe el archivo *.PCR por uno nuevo con los parámetros ajustados; no obstante, es conveniente guardar una copia de seguridad del archivo

*.PCR de manera periódica hasta obtener una χ^2 menor que 2.

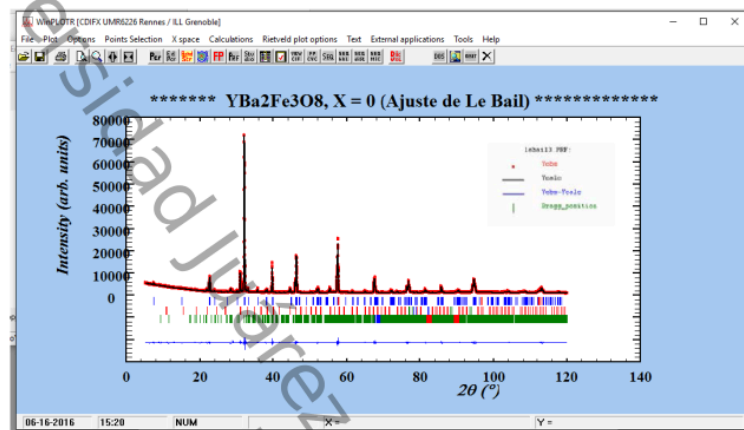


Figura A.4: Resultados del Refinamiento.

A.3. Refinamiento Rietveld

11 El método de rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado con el experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y teóricas. Para iniciar el refinamiento Rietveld es necesario hacer un fichero que contenga las posiciones atómicas, factor térmico y el sitio de ocupación para la fase principal y para las fases de impurezas que hayan sido detectadas en el proceso de síntesis. Una vez que se realizó el ajuste de Le Bail, se colocan en la misma carpeta los resultados obtenidos por dicho refinamiento y en otra carpeta el fichero antes mencionado, el archivo *.dat y el archivo *.PCR (el que fue refinado por Le Bail). En el refinamiento Rietveld se refinan la escala y las ocupaciones atómicas para cada una de las fases identificadas.

Bibliografía

- [1] K. Onnes, Leiden Communications **120** (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [3] A. Aharoni, R. et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1330 (1988).
- [4] G. M. Luke et al., Phys. Rev. B **42**, 7981 (1990).
- [5] R. Chevrel, M. Sergent, and J. Prigent, J. of Solid State Chem. **3**(4) 515-519,(1971).
- [6] R. Nagarajan, et al., Phys. B Cond. Matter **206**, 548-551 (1995).
- [7] H. A. Blackstead, J. D. Dow, Solid State Communications **115** 137-140 (2000).
- [8] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, et al., J. of Phys. Cond. Matter, **13**, 337 (2001).
- [9] Y. Kamihara, Y. Hiramatsu, et al., J. Am. Chem. Soc. **128** 10012 (2006).
- [10] Y. Maeno et al., Nature, **328**, 6 (1997).
- [11] M. El Massalami, A. Elzubair, H. M. Ibrahim y M.A. Rizgalla, Physica C **183** 143-148(1991).
- [12] P. Karen et al., J. of Solid State Chem. **101**, 48-58 (1992).
- [13] R.J. Cava et al., Nature **367**, 252, (1994).
- [14] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am.Chem.Soc., **130**, 3296 (2008).
- [15] Takahashi. H. et al., Nature **453**, 376-378 (2008).
- [16] X. Chen, et al., Nature, **453**, 761-762 (2008).
- [17] ²⁰F. Hsu, et al., Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A., **105**, 14262 (2008).
- [18] T. Nomura, S. W. Kim, et. al., arXiv:0804.3569, (2008).

- [19] Z. A. Ren, Euro Phys. Lett. **83**, 17002 (2008).
- [20] J. G. Bednorz, K. A. Z. Muller, Phys. B, **64**, 189-193 (1986).
- [21] A. F. Ebard, et al., Nature, **350**, 600 (1991).
- [22] J. Agamatsu, et al., Nature, **410**, 63 (2001).
- [23] D. Vaknin, et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 2802-2805 (1987).
- [24] F. Ma, et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 177003 (2009).
- [25] P. Karen, H. Fjellva, et al., J. Solid State Chem. **97** 257 (1992).
- [26] P. Lee, et al., Rev. of Modern Phys, **78** (2006).
- [27] Fisher, et al., Solid State Commun. **17**, 721 (1975).
- [28] R. N. Shelton, et al., Phys. Lett. A **56**, 213 (1976).
- [29] B. T. Mathias, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **74**, 1334 (1977).
- [30] M. Fisher, B. Maple (Eds.), Superconductivity in Ternary Compounds I, Topics in Current Physics, **32** Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [31] R. Nagarajan, et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 274 (1994).
- [32] J. W. Lynn, Neutron Studies of exchange-coupled superconductors, Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties, ed K-H Muller, V. N. Narozhnyi (Dordrecht: Kluwer) 2001, p. 121; J. W. Lynn, et al., Progress in Borocarbide Research Ibid, p. 431.
- [33] A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [34] B. Hillenbrand, M. Wilhelm, Phys. Lett. A **31**, 448 (1970).
- [35] J. W. Lynn, et al., Phys. Rev. B **21**, 70 (1980).
- [36] J. O. Willis, et al., Phys. Rev. B **21**, 79 (1980).
- [37] D. Hüser, et al., Phys. Rev. Lett. **51**, 1290 (1983).
- [38] E. Blount, C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **42**, 1079 (1979).
- [39] H. Matsumoto, H. Umezawa, M. Tachiki, Solid State Commun. **31**, 157 (1979).
- [40] P. W. Anderson, H. Suhl, Phys. Rev. **116**, 898 (1959).

- [41] A. S. Bhalla, R. Guo, et al., *Mat. Res. Innovat* **4** (2000).
- [42] J. G. Bednorz, K. A. Müller, M. Takashige, *Science* **236**, 73 (1987).
- [43] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng., et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- [44] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng., et al., *Science* **235**, 567 (1987).
- [45] Z. Fisk., J. D. Thompson, et al., *Solid State Commun.* **62**, 743 (1987).
- [46] R.J. Cava, B. Batlogg., et al., *Nature* **332**, 814 (1988).
- [47] H. Maeda, Y. Tanaka, Y. M. Fukutomi, *J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- [48] J. D. Doss., *Engineer's Guide to High Temperature Superconductivity*, John Wiley & Sons (1989).
- [49] A. Schilling., M. Cantoni., et al., *Nature* **363**, 56 (1993).
- [50] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan (eds.), *New Directions in Solid State Chemistry*, 2nd edn.
- [51] C. N. R. Rao, B. Raveau (eds.), *Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*, 2nd edn. (Wiley-VCH, 1998).
- [52] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (John Wiley & Sons: Singapore, 2004).
- [53] B. Raveau, M.M. Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics* (Wiley-VCH, 2012).
- [54] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990).
- [55] B. I. Shklovskii and E. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol 45, (Springer- Verlag, Berlin, 1984).
- [56] K. A. Gschneider, L. Eyring, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Eds.; North-Holland Publishers: Amsterdam, p 553 (1979).
- [57] A. Seffar., J. Fontcuberta, et al., *J. of M. and Mag. Mat.* **158** 260-261 (1996).
- [58] S. Yañez, E. D. Mun, V. S. Zapf., et al., *Phys. Rev. B* **84**, 134427 (2011).
- [59] A. Biswas, Y. W. Lee, Y. H. Jeong., *J. of Appl. Phys.* **118**, 095303 (2016).
- [60] J. G. Bednorz, K. A. Z. Muller., *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988).
- [61] D. W. Murphy, S. Sunshine, R. B. van Dover., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987).

- [62] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, et.al., Mat. Res. Bull., **22**, 1467-1473, (1987).
- [63] Y. Shimizu., M. Shimabukuro., et. al., Chem. Lett. 917-920 (1985).
- [64] D. E. Cox, B. Noheda., et al., Appl. Phys. Lett., **79** (2001).
- [65] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, Chem. Rev., **101**, 2017 (1981).
- [66] A. Aguadero, et al., J. Matter Sci., **47**, 3925 (2012).
- [67] T. Watanabe, H. Yanagi, et al., Inorg. Chem. **46**, 7719 (2007).
- [68] H. Kito, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Japan **77**, 063707 (2008).
- [69] Z. A. Ren, Chin. Phys. Lett. **25** 215 (2008).
- [70] J. Yang, Z. C. Li, et al., Supercond. Sci. Technol. **21**, 082001(2008).
- [71] R. Baquero, D. J. M., et al., J. Low Temp. Phys. **35**, 585 (1981).
- [72] J. M. Tarascon, W.K. McKinnon, et al., Phys.Rev. B **36** 226 (1987).
- [73] M. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, Phys. Rev. Lett. **58** 908 (1987).
- [74] D. Pines, J. Phys. Chem. B **117**, 13145 (2013).
- [75] P. Karen. A. Kjekshus., et al., J. of Solid State Chem. **174**, 87 (2003).
- [76] A. A. Aligia, J. Garcés, H. Bonadeo., Phys. Rev. B **42**, 10226 (1990).
- [77] N. E. Hussey, J. Phys. Condens. Matter. **20**, 123201 (2008).
- [78] R. Benischke, T. weber, et al., Physica C **203** (1992).
- [79] V. P. S. Awana, L. Menon, et al., Physica B (1996).
- [80] A. Elzubair, M. El Massalami, P. H. Domingues., Physica B **271** (1999).
- [81] P. Karen., A. Kjekshus,Q. Huang, et al., J. of Solid State Chem. **136** (1998).
- [82] J. LindeHn, P. Karen, A. Kjekshus, et al., J. of Solid State Chem. **144** (1999).
- [83] P. Karen and A. Kjekshus., J. of Solid State Chem. **112** 73 (1994).
- [84] I. Fellner et al., Phys. Rev. B **48**, 16 040 (1993).
- [85] Q. Huang, P. Karen, et al., Phys. Rev. B **45**, 9611 (1992).

- [86] R. J. Cava, A.W. Hewat, et al., Phys. C, **165**, 419 (1990).
- [87] M. E. Lines, Physica C **166**, 235-2477 (1990).
- [88] I. Natali Sora, Q. Huang, J. W. Lynn, et al., Phys. Rev. B **49**, 3465 (1994).
- [89] Y. Le Page, T. Siegriest, S. A. Sunshine, et al., Phys. Rev. B **36**, 3617 (1987).
- [90] P. Karen, H. Fjellvasg, O. Braaten, et al., Acta Chem. Scand. **44**, 994 (1990).
- [91] Q. Z. Huang, V. L. Karen, et al., J. of Solid State Chem. **172**, 73-80(2003).
- [92] X. Guan, Y. Zhao, et al., J. of Mod. Transp. **19**, 247-251 (2011).
- [93] M. ElMassalami, Amal Elzubair, Hanan M. Ibrahim and M.A. Rizgalla, Physica C **183**, 143-148 (1991).
- [94] P.H. Andresen, H. Fjellva, et al., Acta Chem. Scand. **45**, 698 (1991).
- [95] P. Karen, P.H. Andersen, A. Kjekshus., J. Solid State Chem. **101**, 48(1992).
- [96] Y. Zhang, X.Y. Guan, et al., Physica C **493**, 114-118 (2013).
- [97] A. I. Morozov, Sov. Phys. Solid State **22**, 1974 (1980).
- [98] K. Ishida, Y. Nakall and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn **78**, 062001 (2009).
- [99] C. Kittel, Introduction to solid state physics, Ed. John, Wiley & Sons, Inc. 1986, pág. 406.
- [100] Biesinger et al., Applied Surface Science **257**, 2717-2730 (2011).
- [101] J.B. Keteterson and S.N. Song, Superconductivity, Cambridge University Press, 1999.
- [102] P. Charles, Jr. Poole, H. A. Craswick, Superconductivity, Academic Press, 1995.
- [103] ³⁶ C.P. Bean, Reviews of modern physics, **36**, 31 (1964).
- [104] P. Hlawiczka, Introducción a la electrónica cuántica, 1a. Edición, Cap. 21 Ed.Reverté S.A (1977).
- [105] N. F. Mott and E. A. Davis 1979 Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Oxford: Oxford University Press)
- [106] S. Nakatsuji, et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 146401(2004).
- [107] J. Rodríguez-Carbajal, At introduction to the program FullProf, Gif Sur Yvette Cedex, (2001).

- [108] J. Clarke, B. B. Schwartz and S. Foner (Eds) Superconductor applications: SQUIDS and machines, New York: Plenum Press (1977).
- [109] A. Elzubair, M. El Massalami., Physca B **225**, 53-62 (1996).
- [110] X. Yuanhui, et al., Solid State Commun. **147**, 130-133 (2008).
- [111] V. Sedykh, et al., Applied Phys. A **60**, 255-259 (1995).
- [112] R. D. Shannon, Acta. Crys. **A32**, (1976).
- [113] P. Karen, A. Kjekshus, J. of Solid State Chem. **112**, 73-77 (1994).
- [114] NIST X-ray Photoelectron spectroscopy database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [115] Y. Hu, F. Boudoire, et al., J. Phys. Chem. C, (2016).
- [116] <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php>
- [117] J. Li, X.Cai and T.M. Wang, Appl. Phys. A **55** 158 (1992).
- [118] E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, et al., J. Solid State Chem. **104** 232 (1993).
- [119] I. S. Shlimak et al., Phys. Rev. B **48**, 11796 (1993).
- [120] T. Guenault, Statistical Physics, 2nd ed. (Routledge, London 1988).
- [121] Y. Matsumoto and J. Hombo, Journal of Solid State Chemistry **93**,395-402 (1991).
- [122] M. Paraskevopoulos et al., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3993-4011 (2000).
- [123] M. Regulski et. al., Journal of Alloys and Compounds, **362**, Issues 1-2, 236-240 (2004).
- [124] N. Hayashi, et al., Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 12547-12550 (2011).
- [125] S. Castro, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **152**, 61-69 (1996).

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA TRIPLE PEROVSKITA $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{8+\delta}$

ORIGINALITY REPORT

8%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	hdl.handle.net Internet	317 words — 1%
2	accesoabierto.uh.cu Internet	233 words — 1%
3	tesis.ipn.mx Internet	194 words — 1%
4	bdigital.unal.edu.co Internet	182 words — 1%
5	www.yumpu.com Internet	107 words — < 1%
6	repositorio.uncp.edu.pe Internet	95 words — < 1%
7	docplayer.es Internet	89 words — < 1%
8	matteo.authorea.com Internet	87 words — < 1%
9	miquiztli.cie.unam.mx Internet	77 words — < 1%
10	vdocuments.mx Internet	72 words — < 1%
11	pdfcookie.com Internet	56 words — < 1%

12	repositorio.unicordoba.edu.co Internet	51 words — < 1 %
13	zaguan.unizar.es Internet	49 words — < 1 %
14	www.repositoriodigital.ipn.mx Internet	40 words — < 1 %
15	eprints.uanl.mx Internet	38 words — < 1 %
16	psasir.upm.edu.my Internet	33 words — < 1 %
17	repositorio.uptc.edu.co Internet	33 words — < 1 %
18	Y. Zhang, X.Y. Guan, C.H. Cheng, M. Pan, H. Zhang, Y. Zhao. "Comparison in the electronic structure of YBa ₂ Fe ₃ O ₈ insulator with YBa ₂ Cu ₃ O ₇ and SmFeAsO _{0.8} F _{0.2} superconductors", Physica C: Superconductivity, 2013 Crossref	32 words — < 1 %
19	bibdigital.epn.edu.ec Internet	32 words — < 1 %
20	bibliotecadigital.exactas.uba.ar Internet	31 words — < 1 %
21	repositorioinstitucional.uson.mx Internet	28 words — < 1 %
22	www.coursehero.com Internet	21 words — < 1 %
23	colposdigital.colpos.mx:8080 Internet	20 words — < 1 %

24	Internet	20 words — < 1 %
25	www.uv.mx Internet	19 words — < 1 %
26	dspace.unitru.edu.pe Internet	18 words — < 1 %
27	repositorio.unsa.edu.pe Internet	18 words — < 1 %
28	fdocumentos.com Internet	13 words — < 1 %
29	mss.msu.edu Internet	13 words — < 1 %
30	repositorio.uco.edu.co Internet	12 words — < 1 %
31	repositorio.unican.es Internet	12 words — < 1 %
32	Arturo Barjola Ruiz. "Membranas poliméricas de intercambio iónico con aplicación en pilas de combustible de temperatura intermedia", Universitat Politècnica de Valencia, 2023 Crossref Posted Content	11 words — < 1 %
33	dokumen.pub Internet	11 words — < 1 %
34	es.scribd.com Internet	11 words — < 1 %
35	issuu.com Internet	11 words — < 1 %
36	mediatum.ub.tum.de Internet	11 words — < 1 %

37	patents.google.com Internet	11 words — < 1 %
38	Lozano Gorrin, Antonio Diego. "Estudio estructural y magnetico de perovskitas de oxidos mixtos de cobalto y rutenio", Universidad de La Laguna (Canary Islands, Spain), 2022 ProQuest	10 words — < 1 %
39	María Tejeda Serrano. "Catalizadores sólidos como alternativa a compuestos de hierro en disolución para reacciones orgánicas de interés industrial", Universitat Politecnica de Valencia, 2019 Crossref Posted Content	10 words — < 1 %
40	Mathias Getzlaff. "Chapter 2 Magnetism of Atoms", Springer Science and Business Media LLC, 2006 Crossref	10 words — < 1 %
41	core.ac.uk Internet	10 words — < 1 %
42	documentop.com Internet	10 words — < 1 %
43	doku.pub Internet	10 words — < 1 %
44	fr.slideshare.net Internet	10 words — < 1 %
45	helvia.uco.es Internet	10 words — < 1 %
46	krishikosh.egranth.ac.in Internet	10 words — < 1 %
47	pdffox.com Internet	10 words — < 1 %

48

Internet

10 words — < 1%

49

scsx01.sc.ehu.es
Internet

10 words — < 1%

50

www.ebesacve.com.mx
Internet

10 words — < 1%

51

www.jourlib.org
Internet

10 words — < 1%

52

www.tdx.cat
Internet

10 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES

ON

EXCLUDE SOURCES

OFF

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY

ON

EXCLUDE MATCHES

< 10 WORDS