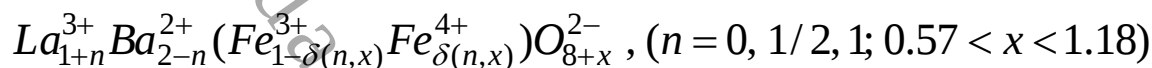


UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS PEROVSKITAS



QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

PRESENTA:

CARLOS OMAR CAMACHO PÉREZ

DIRECTORES:

DR. RICHART FALCONI CALDERÓN
(DACB-UJAT)

DR. MOHAMMED ELMASSALAMI
(IF-UFRJ)

CUNDUACÁN, TAB., MAYO DE 2015





UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

Dirección



27 de marzo de 2015

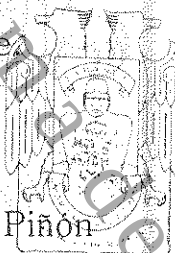
Fis. Carlos Omar Camacho Pérez
Pasante del Maestría en Ciencias
Con orientación en: Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **Caracterización física de las perovskitas** $La_{1+n}^{3+}Ba_{2-n}^{2+}(Fe_{1-\delta(n,x)}^{3+}Fe_{\delta(n,x)}^{4+})_3O_{8+x}^{2-}$, ($n = 0,1/2,1$; $0.57 < x < 1.18$) en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en: Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISION ACADEMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DIRECCION.

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'GBG/emt

Miembro CUMEX desde 2008

Consorcio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km. 1, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco
Tel/Fax (914)3360928, (993)3581500 Ext. 6702

Carta autorización

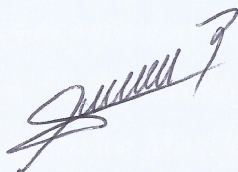
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada: Caracterización física de las perovskitas $La_{1+n}^{3+}Ba_{2-n}^{2+}(Fe_{1-\delta(n,x)}^{3+}Fe_{\delta(n,x)}^{4+})_3O_{8+x}^{2-}$, ($n = 0,1/2,1$; $0.57 < x < 1.18$), de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas 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 antes 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 mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los del mes de Marzo de 2015.

Autoriza



Carlos Omar Camacho Pérez
EL TESISTA

Sinodales:

El comité evaluador está integrado los profesores investigadores:

1. Dr. Richart Falconi Calderón

2. Dr. José Miguel Mora Fonz

3. Dr. Cristino Ricardez Jiménez

4. Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

5. Dr. Manuel Acosta Alejandro

Agradecimientos

A mis directores de tesis el Dr. Mohammed ElMassalami y el Dr. Richart Falconi Calderón por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mi familia por su comprensión y esfuerzo.

Por su apoyo a los profesores: Dr. Gilberto Torres Torres y Dr. Ignacio Cuauhtémoc López.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico durante el periodo del posgrado mediante la beca N. 338790.

A las autoridades académicas, administrativas y técnicos por permitir el uso de las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil.

A mis compañeros y amigos por escuchar y apoyarme en todo momento, Jorge Santiago Ferraez, Juan Carlos Arévalo, Adriana Jiménez, Balby, Wili de la Cruz, Lorena Gómez, Carlos Murillo, Nahum, Nayi, Arleen y a todos los que hicieron falta, muchas gracias.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

*La mente es como un paracaídas: solo funciona si la
tenemos abierta.*

Albert Einstein

Índice general

Índice general	I
Índice de figuras	III
Índice de tablas	VII
1. Introducción	1
1.1. Diagrama de fase y estructura cristalina de los cupratos HTc, pnictidos y calcogenuros base Fe	1
1.1.1. Estudios sustitucionales en $RBa_2Cu_3O_x$	2
1.2. Estudios generales sobre $RBa_2Fe_3O_x$	6
1.3. Comparación entre $LaBa_2Fe_3O_x$ e $YBa_2Fe_3O_x$	6
1.4. Objetivos	8
1.4.1. General	8
1.4.2. Específicos	9
1.5. Justificación	9
2. Marco teórico	13
2.1. Descripción de las estructuras tipo perovskitas	13
2.2. Comportamiento resistivo	15
2.2.1. Modelo de un semiconductor	15
2.2.2. Modelo VRH (Variable Range Hopping)	17
2.2.3. Transición aislante-metal	17
2.3. Magnetismo Local o Extendido	19
2.3.1. Reglas de Hund	20
2.3.2. Criterio de Stoner	22
2.3.3. Ley de Curie-Weiss	22
2.4. Calor específico de un sólido cristalino	23
2.4.1. Ecuación de Clausius-Clayperon	24

ÍNDICE GENERAL

II

3. Técnicas y detalles experimentales	25
3.1. Síntesis de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x=1/3, 1/2$ y $2/3$. . .	25
3.1.1. Propuestas de reacción y cálculo estequiométrico.	25
3.1.2. Proceso de síntesis de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	26
3.2. Difracción de rayos X	28
3.2.1. Indexación y Refinamiento por Rietveld	29
3.3. Técnica de 4 puntas: resistividad	30
3.4. Magnetometría DC: $M(T, H)$	31
3.5. Modelo two-tau: calor específico	32
4. Resultados y Análisis	34
4.1. Síntesis de $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	34
4.2. Estructura cristalina	35
4.2.1. Determinación de la concentración de Oxígeno	38
4.2.2. Determinación de la concentración de Fe^{4+}	38
4.3. Comportamiento resistivo	43
4.3.1. Observaciones sobre la estructura electrónica de las ferritas base Fe asumiendo no desorden	54
4.4. Comportamiento magnético $M(T, H)$ y $\chi(T)$	54
4.5. Calor específico	60
5. Conclusiones	69
6. Perspectivas	72
Bibliografía	73
A. FullProf Suite	76
A.1. WinPLOTR	76
A.2. TREOR	76
A.3. FullProf	77
B. Efecto de campo cristalino	83

Índice de figuras

1.1. a) Diagrama de fase del sistema $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ en función de la concentración de P [3], b) el arreglo cristalino se presenta por capas de BaFe_2As_2 [4]. Nota: SDW: Onda de Densidad de Espín, SC: Superconductividad y n: valor del exponente de T en la función resistiva.	2
1.2. a) Diagrama de fase en función de la concentración de Se del compuesto $\text{Fe}_{1.02}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ [5], b) Arreglo laminar de FeSe ($x = 1$) [4] Nota: AFM: Antiferromagnético y SC: Superconductividad.	3
1.3. Un posible candidato a diagrama de fase para los superconductores de HTc cupratos [6]; nótese que al incrementar el dopaje el estado antiferromagnético va desapareciendo. Nota: QSCL: Líquido Cuántico de Espín Crítico, SL: Líquido de Espines, FL: Líquido de Fermi, AFL: Líquido de Fermi Anómalo.	3
1.4. Estructura en función del contenido de oxígeno y del metal de transición para $\text{YBa}_2\text{T}_3\text{O}_u$ con T= Cu y T=Fe [21].	4
1.5. Tc (P) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ con $x = 6.59, 6.73, 7.87$ y 6.93 [8].	5
1.6. Esquema de la estructura nuclear y magnética de $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, a) $\text{R}=\text{La}$ o Nd y b) $\text{R}=\text{Dy}$, Er e Y (los signos + y - indican la orientación del espín) [16].	7
1.7. (a) Representación logarítmica de la resistividad en función de la temperatura de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$ [15]. (b) Conductividad eléctrica en función de la temperatura del compuesto $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.08}$ para cada presión de oxígeno [20].	8
1.8. Reflexión magnética 103 ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}$) muestra la temperatura de Néel que: (a) para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.80}$ es $T_N = 187.9(7)\text{K}$ [16], y (b) para $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.86}$ es $T_N = 663(1)\text{K}$ [21].	9
1.9. Porcentaje del ión Fe^{3+} como función del contenido de oxígeno en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Adaptación de datos [19, 23]).	11

ÍNDICE DE FIGURAS

IV

2.1. Un candidato de clasificación general de las perovskitas $A^{XII}B^{VI}X_3$ de acuerdo a sus propiedades [27].	14
2.2. Estructura de $SrTiO_3$, a) perovskita ideal. b) y c) otras formas de representar la estructura de la perovskita $SrTiO_3$ [27].	14
2.3. Representación logarítmica base e de la resistividad versus $1000/T$ para $LaBa_2Fe_3O_{8.3}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea sólida al ajuste con el modelo de un semiconductor (Arrhenius) [22].	16
2.4. Representación logarítmica versus $T^{-1/4}$ para $RBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ donde $R=La$ y Sm . La línea sólida corresponde al ajuste teórico vía VRH de Mott [15].	18
2.5. Representación esquemática de la orientación de los espines en dos dimensiones para algunos tipos de comportamientos magnéticos. . . .	21
3.1. Esquema general de la rampa de calentamiento que incluye el calcinado, reacción y tratamiento térmico para los sistemas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$	27
3.2. Esquema de la Ley de Bragg, donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos atómicos. Se presenta en el inciso a) cuando la interferencia es constructiva, b) si la interferencia es destructiva.	29
3.3. Esquema de la técnica de 4 puntas: colocación experimental de la muestra.	31
3.4. Conexiones térmicas en PPMS para medir calor específico.	33
4.1. Patrón de difracción de rayos X para las perovskitas $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ tratadas en atmósferas de: a) O_2 y b) Ar a $1125^\circ C$. En ambos casos, el refinamiento de Rietveld (línea sólida) indica que, la celda unitaria es cúbica con grupo espacial $Pm3m$	36
4.2. Refinamiento de Rietveld para las perovskitas cúbicas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$ sintetizadas en atmósfera de O_2 a $1300^\circ C$, a) $x=2/3$, b) $x=1/2$, c) $x=1/3$ (el símbolo * indica las reflexiones de Bragg de una impureza que no fue identificada).	37
4.3. Adaptación de los valores reportados para el comportamiento del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno en $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ [16].	40
4.4. Adaptación de los valores reportados para el comportamiento del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno de los sistemas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$, donde x es la concentración de Ba [18, 19].	41
4.5. Representación del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno en los sistemas cerámicos $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$	42

ÍNDICE DE FIGURAS

V

4.6. Concentración de Fe^{4+} en las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	44
4.7. Curvas de resistividad de : a) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y b) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ muestras tratadas a 1125°C en O_2 y Ar respectivamente. Note la diferencia en el orden de magnitud.	45
4.8. ρ vs T , donde la resistividad esta dada en $\log_{10}$ y la temperatura en una escala recíproca, para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $\delta = 0.68$ y 0.57 . Una anomalía se aprecia en cada una de ellas (las temperaturas correspondientes se indican con una flecha).	46
4.9. Curvas de resistividad para: a) $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ y b) $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$, sintetizadas en O_2 a 1300°C	47
4.10. ρ vs T , donde la resistividad esta dada en $\log_{10}$ y la temperatura en una escala recíproca, para: a) $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ y b) $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$, donde para ambas curvas se aprecia una anomalía (las temperaturas correspondientes se indican con una flecha).	48
4.11. Análisis de ρ vs T por el modelo de un semiconductor tipo Arrhenius: a) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ con $\Delta = 2.00(1)$ K y b) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ con $\Delta = 2.68(1)$ K.	50
4.12. Análisis de ρ vs T por el modelo de un semiconductor tipo Arrhenius: a) $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ con $\Delta = 2389.4(4)$ K y b) $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$ con $\Delta = 3186.4(9)$ K.	51
4.13. El ajuste por el modelo VRH de Mott de las perovskitas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $\delta = 0.68$ y $R^2=0.9992$, b) $\delta = 0.57$ y $R^2=0.9938$	52
4.14. Ajuste por el modelo VRH de Mott de ρ vs T de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ tratados en O_2 a 1300°C : a) $x = 1/2$ con $R^2=0.9987$ y b) $x = 1/3$ con $R^2=0.9989$	53
4.15. Curvas de magnetización alrededor de 2K para: a) $x=2/3$ con $\delta = 0.57$ y b) $x=2/3$ con $\delta = 0.68$, muestras sintetizadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x=2/3$ con $\delta = 0.78$, d) $x=1/2$ con $\delta = 0.86$ y e) $x=1/3$ con $\delta = 1.18$, muestras sintetizadas en O_2 a 1300°C	56
4.16. Ajuste lineal de las curvas M vs $1/H$ donde se muestra el momento de saturación μ_{sat} de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. a) y b) corresponden a $x=2/3$ muestras sintetizadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x=2/3$, d) $x=1/2$ y e) $x=1/3$ muestras sintetizadas a $1300^\circ\text{C}-\text{O}_2$	57
4.17. Dependencia de la magnetización en función de la temperatura de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) y b) corresponden a $x=2/3$ muestras tratadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x=2/3$, d) $x=1/2$ y e) $x=1/3$ muestras sintetizadas en O_2 a 1300°C	58

ÍNDICE DE FIGURAS

VI

4.18. Curvas de susceptibilidad magnética obtenidas con un campo aplicado $H_0 = 10$ kOe para las muestras sintetizadas en atmósfera de O_2 y Ar a $1125^\circ C$, a) $LaBa_2Fe_3O_{8.68}$ y b) $LaBa_2Fe_3O_{8.57}$	61
4.19. Curvas de susceptibilidad magnética de las perovskitas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$, donde: a) $x=2/3$ con $\delta = 0.78$; b) $x=1/2$ con $\delta = 0.86$ y c) para $x=1/3$ con $\delta = 1.18$	62
4.20. Ajuste de Curie-Waiss de la región paramagnética de las curvas χ vs T para las perovskitas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$: a) $x=2/3$ con $\delta = 0.57$, b) $x=2/3$ con $\delta = 0.68$, c) $x=2/3$ con $\delta = 0.78$, d) $x=1/2$ con $\delta = 0.86$ y e) para $x=1/3$ con $\delta = 1.18$	63
4.21. Parámetros magnéticos en función del O, obtenidos del análisis de las curvas $M(H)$, $M(T)$ y $\chi(T)$ de las ferritas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$ donde: el inciso a) muestra el comportamiento de la constante de Curie-Néel (θ_N), b) el momento de saturación (μ_{sat}) y c) el momento efectivo (μ_{eff}) a 300K.	64
4.22. Parámetros magnéticos en función del $\%Fe^{4+}$, obtenidos del análisis de las curvas $M(H)$, $M(T)$ y $\chi(T)$ de las ferritas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$ donde: el inciso a) muestra el comportamiento de la constante de Curie-Néel (θ_N), b) el momento de saturación (μ_{sat}) y c) el momento efectivo (μ_{eff}) a 300K.	65
4.23. Curva de $C(T)$ para $LaBa_2Fe_3O_{8.68}$ sintetizado a $1125^\circ C$	66
4.24. Representación de $S(T)$ para la perovskita $LaBa_2Fe_3O_{8.68}$	68

Índice de tablas

3.1. Detalles de los reactivos y resultado del cálculo estequiométrico para las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.	26
3.2. Condiciones de síntesis para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.	28
3.3. Detalles experimentales para las curvas de resistividad de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Donde a , h y L son ancho, altura y la separación entre los alambres de voltaje, respectivamente.	32
3.4. Detalles experimentales para las curvas $M(T)$ y $M(H)$ para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.	32
4.1. Información general de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ que fueron sintetizadas por reacción en estado sólido. Donde $T_{\text{ sint }}$ es la temperatura de síntesis, $m_i(g)$, $m_f(g)$ y Δm son la masa inicial, final y la diferencia de masas respectivamente.	35
4.2. Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProff Suite.	39
4.3. Valores obtenidos de los modelos: VRH de Mott y de un semiconductor tipo Arrhenius aplicados a las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.	55
4.4. Valores de θ_N , $\mu_{\text{ sat }}$ y $\mu_{\text{ eff }}$ para los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.	61
A.1. Factores principales para determinar la calidad del refinamiento de Rietveld. Donde y_i y y_{ci} son $y_{\text{ obs }}$ y $y_{\text{ calc }}$, respectivamente, $n - p$ son los grados de libertad, I la intensidad y F el factor de estructura.	82

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presentan de forma general las características de los compuestos base Fe que fueron estudiados en este trabajo de tesis. Se describen a grandes rasgos la estructura cristalina, sus propiedades electrónicas y el comportamiento magnético.

1.1. Diagrama de fase y estructura cristalina de los cupratos HTc, pnictidos y calcogenuros 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 superconductores basados en Fe. Las dos clases más importantes de estos materiales son los pnictidos [por ejemplo: $A_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)] [1] y los calcogenuros [por ejemplo: $\text{Fe}_{1+\delta}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$), $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \dots$)] [2]. El diagrama de fase de estos materiales y su estructura cristalina se muestran en las Figuras 1.1 y 1.2, respectivamente. Estas figuras indican dos características comunes importantes a baja temperatura que son de vital interés en este trabajo (ver abajo). En primer lugar, el diagrama de fase indica que la superconductividad aparece cuando el magnetismo de los planos de Fe comienza a ser suprimido. Segundo, la estructura cristalina esta conformada por capas. Tal sucesión de estados, magnético y superconductor, en una estructura laminar es también evidente en la familia más estudiada de Cupratos superconductores de alta temperatura crítica (High Tc : High Critical Temperature: Alta Temperatura Crítica). Estas características se ilustran esquemáticamente en la Figura 1.3, en la cual se muestran el diagrama de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

fase y estructura cristalina de $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R = Tierra rara e Y): En esta figura, una vez más se indica que la superconductividad, al igual que los calcogenuros, se hace presente cuando el magnetismo desaparece totalmente en esta estructura laminar. Cabe resaltar que, para estos Cupratos, el magnetismo tiene su origen en las capas de CuO y no en las capas conformadas por la Tierra Rara [7]. Es interesante destacar que ambos estados antagónicos (superconductividad y magnetismo) involucren las mismas capas de Cu : por supuesto, estas son las mismas características que se describen anteriormente para los superconductores base Fe.

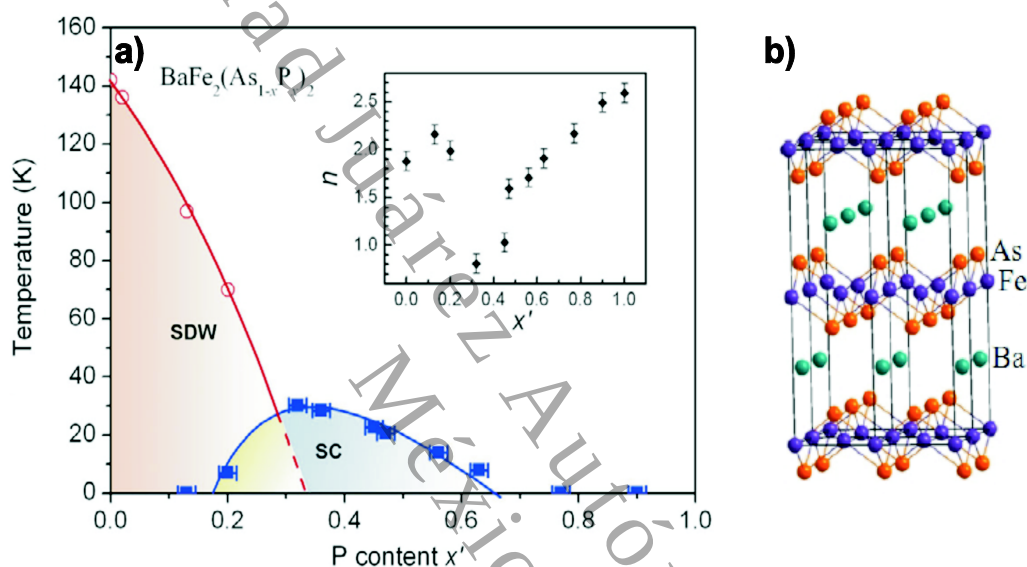


Figura 1.1: a) Diagrama de fase del sistema $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ en función de la concentración de P [3], b) el arreglo cristalino se presenta por capas de BaFe_2As_2 [4]. Nota: SDW: Onda de Densidad de Espín, SC: Superconductividad y n : valor del exponente de T en la función resistiva.

1.1.1. Estudios sustitucionales en $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Extensos estudios de sustituciones atómicas se han llevado a cabo para ambos tipos de superconductores: base Fe y base Cu ; entre las motivaciones en este trabajo, el objetivo principal es buscar nuevos superconductores mediante la modificación de las propiedades físicas y químicas del compuesto original. La importancia de estudios de tipo sustitucionales puede verse en los resultados para la serie $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$,

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

3

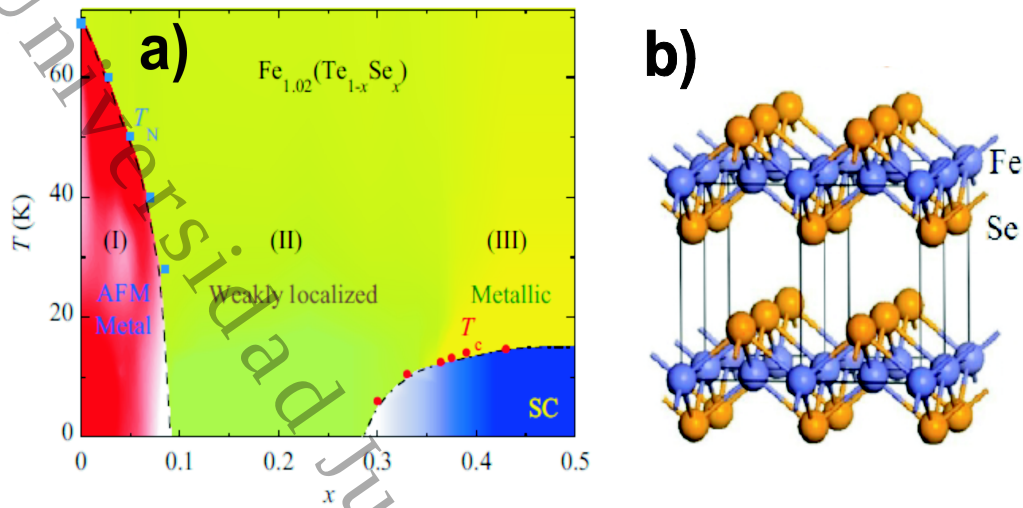


Figura 1.2: a) Diagrama de fase en función de la concentración de Se del compuesto $\text{Fe}_{1.02}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ [5], b) Arreglo laminar de FeSe ($x=1$) [4] Nota: AFM: Antiferromagnético y SC: Superconductividad.

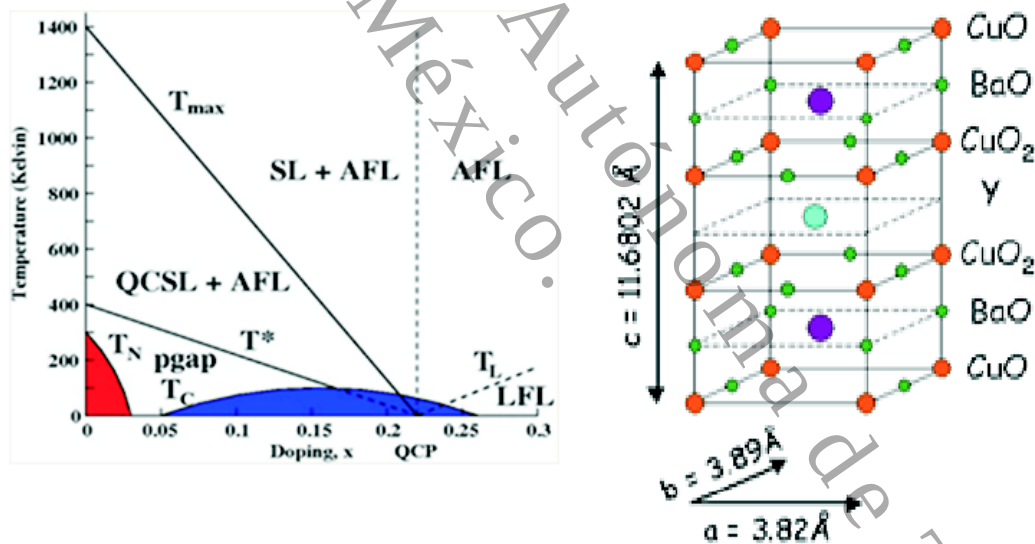


Figura 1.3: Un posible candidato a diagrama de fase para los superconductores de HTc cupratos [6]: nótese que al incrementar el dopaje el estado antiferromagnético va desapareciendo. Nota: QCSL: Líquido Cuántico de Espín Crítico, SL: Líquido de Espines, FL: Líquido de Fermi, AFL: Líquido de Fermi Anómalo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

4

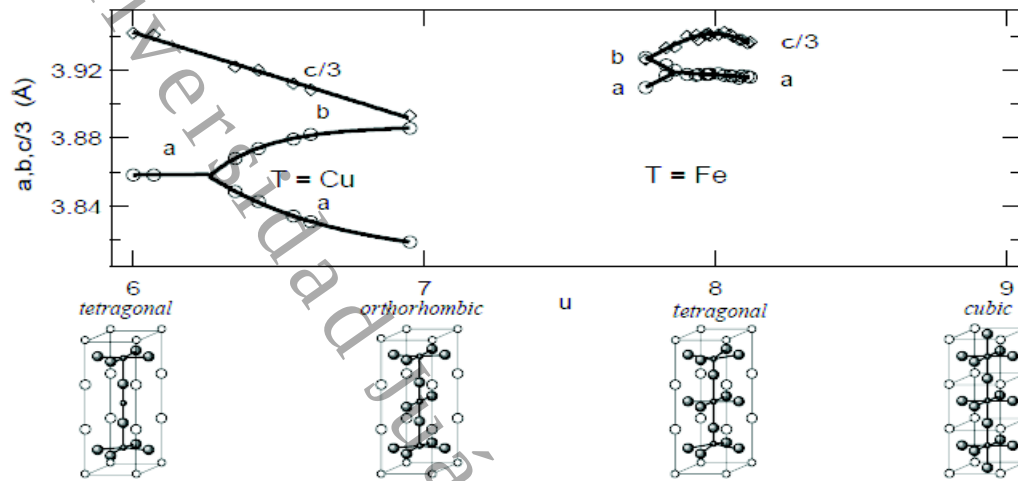


Figura 1.4: Estructura en función del contenido de oxígeno y del metal de transición para $\text{YBa}_2\text{T}_3\text{O}_u$ con $\text{T} = \text{Cu}$ y $\text{T} = \text{Fe}$ [21].

de la cual se hará énfasis a continuación. Los resultados reportados en la literatura indican que el dopaje afecta el arreglo espacial y las propiedades magnéticas y electrónicas de la serie $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. El compuesto característico de esta serie es el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, que al ser dopado con oxígeno la celda experimenta un cambio de geometría tetragonal a ortorrómbica y la consecuente eliminación del magnetismo y el surgimiento de un estado superconductor [6] (ver lado derecho de la Figura 1.4). De estudios de tipo sustitucional, el plano que contiene el ión de Cu se identificó como promotor del carácter conductor del material [7]. Estudios previos señalan que la presión, al igual que el contenido de oxígeno, incrementan la temperatura de transición superconductor. (véase Figura 1.5) [8].

Los efectos de la presión química, que es aquella inducida por un cambio estequiométrico al sustituir un ión de tamaño distinto al huésped en la estructura, han sido también estudiados. Un ejemplo particular, es el $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, en donde al sustituir completamente Y por La se tiene como efecto una modificación de la geometría estructural, pasando de tetragonal-ortorrómbica (dependiendo de la cantidad de O) a una fase tipo K_2NiF_4 (arreglo laminar en capas tipo NaCl y tipo perovskita) [9]. Este cambio estructural se refleja también en las propiedades de transporte electrónico dado que la perovskita $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 7 - \delta$) se comporta como un semiconductor

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

5

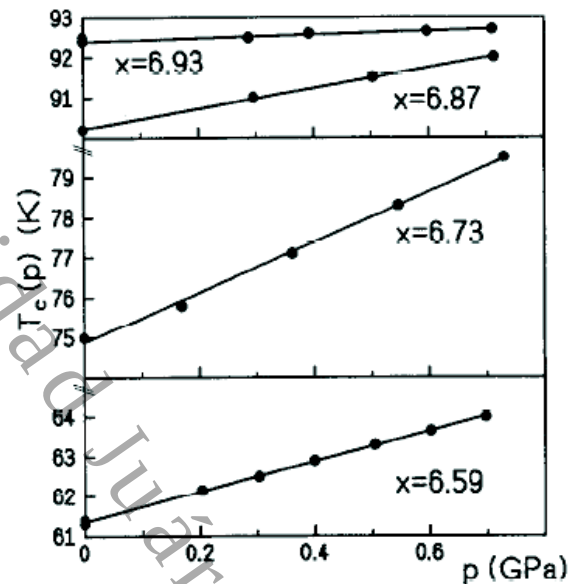


Figura 1.5: $T_c (P)$ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ con $x = 6.59, 6.73, 7.87$ y 6.93 [8].

tipo p [10], mientras que el cuprato $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6 + \delta$, $\delta \ll 1$) como un aislante antiferromagnético a temperatura ambiente [11]. Sin embargo, a bajas temperaturas el carácter magnético del cuprato base La es diamagnético [12], mientras que el compuesto base Y ($x = 6 + \delta$, $\delta \ll 1$) es antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel [13].

Por otro lado, estudios experimentales de la sustitución del sitio espacial del Cu por un catión, indican que la red de Cu-O es la responsable de la superconductividad 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 [14]. En este sentido, el Fe fue propuesto para estudiar el efecto del carácter magnético en las propiedades electrónicas y magnéticas de dichos sistemas, surgiendo la serie $\text{R}\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Tierra rara e Y}$ [14–17]), de la cual, a continuación se describen algunas de sus propiedades.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

6

1.2. Estudios generales sobre $RBa_2Fe_3O_x$

Los sistemas mencionados a base de Fe presentan un comportamiento totalmente diferente a sus análogos de Cu, lo cual se ha corroborado en todos los estudios de la serie $RBa_2Fe_3O_x$ que van desde estructurales hasta fenómenos electrónicos y magnéticos. Algunas técnicas empleadas para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica son: difracción de rayos X (DRX), difracción de neutrones (DN), espectroscopia Mössbauer, mediciones de resistividad (ρ) y magnetización (μ_B). Los estudios revelan que, tanto el arreglo espacial como las propiedades fisicoquímicas se ven fuertemente influenciadas por la concentración del ión de tierra rara (R) y las vacancias de oxígeno. Para ejemplificar estas influencias a continuación se presenta una comparación entre los sistemas base La e Y.

1.3. Comparación entre $LaBa_2Fe_3O_x$ e $YBa_2Fe_3O_x$

Como se mencionó anteriormente, las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los cerámicos, $RBa_2Fe_3O_x$, dependen fuertemente del ión de tierra rara. Dentro de la serie $RBa_2Fe_3O_x$, uno de los compuestos que ha llamado la atención es el $LaBa_2Fe_3O_x$, la variación de La ($(La_{1-y}Ba_y)_3$, $0 < y < 1$) en este sistema genera efectos muy marcados. Por ejemplo, la estructura del cristal presenta diferentes conformaciones, desde una celda monoclinica hasta una ortorrómbica pasando por la red cúbica [que presenta un desorden estructural y es la más estable, véase (a) de la Figura 1.6], esto influenciado además por el oxígeno no-estequiométrico ($x = 8 + \delta$) [18, 19]. En contraste, la estructura del compuesto $YBa_2Fe_3O_x$ ($7.8 < x < 8.1$) no experimenta modificaciones considerables en presencia del oxígeno no estequiométrico, dado que su celda tetragonal sólo 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 en la que el oxígeno adicional es atraído en sitios generados por defectos [20]. 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. Un argumento similar puede ser aplicado para el caso de las vacancias de oxígeno.

Por otra parte, el transporte electrónico en $YBa_2Fe_3O_x$ y $LaBa_2Fe_3O_x$ puede visualizarse en las curvas que se presentan en la Figura 1.7, donde ambos compuestos presentan un carácter semiconductor a temperatura ambiente. En $YBa_2Fe_3O_x$ el estado semiconductor se ve influenciado por la concentración de oxígeno, la cual le puede dar un carácter tipo n o p [20]. Sin embargo, la resistividad en $LaBa_2Fe_3O_{8.08}$

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

7

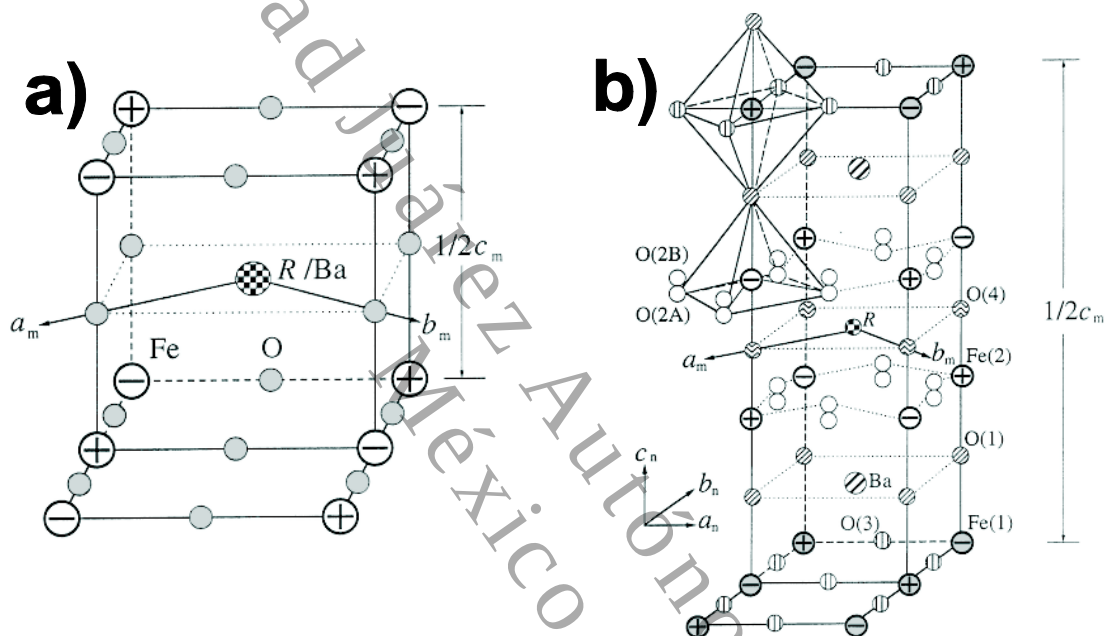


Figura 1.6: Esquema de la estructura nuclear y magnética de $RBa_2Fe_3O_{8+\delta}$, a) $R=La$ o Nd y b) $R=Dy$, Er e Y (los signos $+$ y $-$ indican la orientación del espín) [16].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

muestra un fuerte aumento al disminuir la temperatura, esto característico del proceso VRH (Variable Range Hopping : Salto de rango variable) presente en muestras con desorden estructural [15].

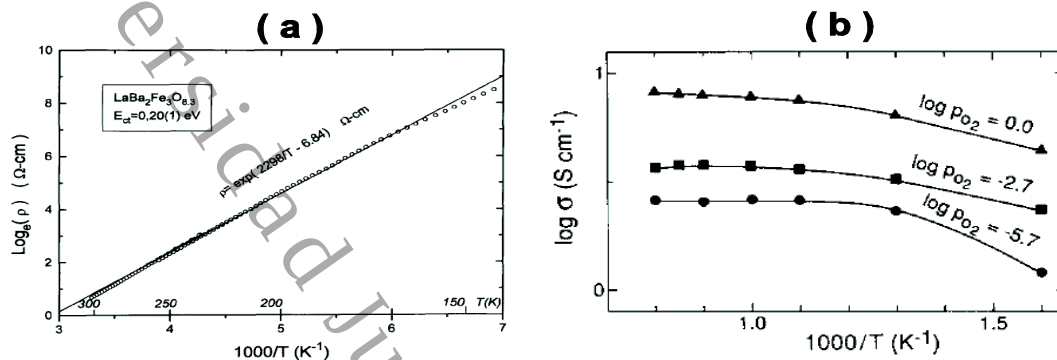


Figura 1.7: (a) Representación logarítmica de la resistividad en función de la temperatura de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$ [15]. (b) Conductividad eléctrica en función de la temperatura del compuesto $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.08}$ para cada presión de oxígeno [20].

Estudios del comportamiento magnético de $R\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($R = \text{Y}$ y La) muestran que, los iones de hierro se ordenan antiferromagnéticamente (AFM) tanto en $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ como en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ (el ordenamiento se repite cada dos celdas unitarias). Cabe mencionar que, entre estos dos sistemas puede observarse una variación considerable en el valor de la T_N (Temperatura de Néel) (véase la Figura 1.8. También, se ha notado que el oxígeno influye en la T_N , en el caso de $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($7.8 < x < 8.1$) un cambio del 6.3% [21] y en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($8.60 < x < 8.83$) del 8.2% [23]. Nótese que, para $R = \text{La}$ conforme aumenta el oxígeno, la T_N aumenta y el momento magnético (μ_B) del Fe disminuye, entonces, ¿existirá un valor de x en el cual el $\mu_B = 0$? el magnetismo desaparezca completamente.

1.4. Objetivos

1.4.1. General

Determinar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas para los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

9

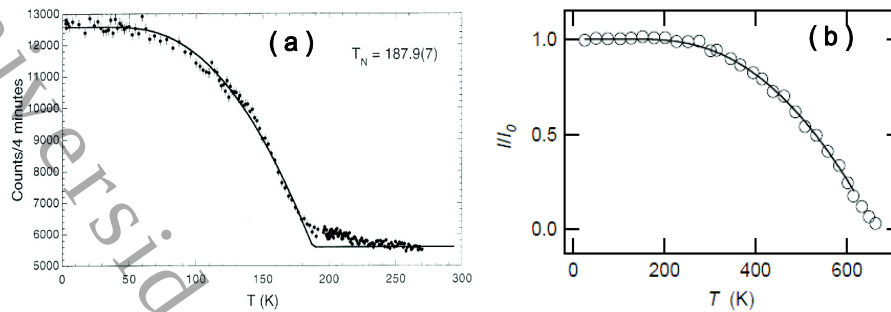


Figura 1.8: Reflexión magnética 103 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$) muestra la temperatura de Néel que: (a) para LaBa₂Fe₃O_{8.80} es $T_N = 187.9(7)$ K [16], y (b) para YBa₂Fe₃O_{7.86} es $T_N = 663(1)$ K [21].

1.4.2. Específicos

1. Sintetizar los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 1/3, \frac{1}{2}$ y $2/3$.
2. Caracterizar estructuralmente las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ dentro del rango $1/3 < x < 2/3$.
3. Estudiar el comportamiento resistivo en función del contenido de oxígeno de los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.
4. Estudiar cómo la relación La:Ba y el dopaje con O afectan el comportamiento magnético de los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.
5. Estudiar el comportamiento termodinámico de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

1.5. Justificación

Como una introducción al problema abordado en esta tesis se destacan las principales características de las tres clases de superconductores (HTc) no convencionales. Los mecanismos que describen la superconductividad no convencional, así como la desaparición del estado magnético o la variedad de características del estado normal para esta clase de materiales son altamente controversiales, por tanto no bien conocidos. Dicha controversia ha vuelto muy activo el campo de los HTc no convencionales. Una pregunta aún abierta en este tópico es la secuencia en la que surgen el

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

10

magnetismo y la superconductividad en estos sistemas tipo capas. Un caso particular y de gran interés donde esto sucede es el siguiente: en los sistemas de estructura cristalina laminar; $RBa_2Cu_3O_x$, al sustituir todos los iones de Cu por los de Fe resultan los sistemas $RBa_2Fe_3O_x$, los cuales son isomorfos a los anteriores y además su estructura contiene capas de Fe justo como los cupratos laminares, pníctidos y calcogenuros superconductores (véase Figura 1.4). En este contexto, surgen las siguientes preguntas: (i) ¿Por qué no desaparece el magnetismo ni se observa superconductividad en la serie $RBa_2Fe_3O_x$ cuando varía el contenido de oxígeno (justo como se observa en $RBa_2Cu_3O_x$)?, (ii) ¿Existe algún otro parámetro de control (tal como la presión o la sustitución) que podría llevar a esta desaparición del estado magnético en los compuestos $RBa_2Fe_3O_x$?

Con la finalidad de estudiar los sistemas; $RBa_2Fe_3O_x$, se plantea iniciar con compuestos que tengan iones R no magnéticos. Lo anterior dado que el magnetismo adicional de R (tal como Gd, Tb, Ho, etc.) complica el análisis. Los estudios químico estructurales sobre $YBa_2Fe_3O_x$, revelan que no es susceptible a una amplia variación en el contenido de oxígeno y además presenta un estado ferromagnético muy estable, y por tanto difícil de modificar. Considerando que, los sistemas $RBa_2Fe_3O_x$ con $R=Lu$ e Yb no son estructuralmente estables [16], en este trabajo se aborda el estudio del compuesto $LaBa_2Fe_3O_x$. Este sistema posee un ordenamiento magnético y una estructura cristalina manipulables (Figura 1.4), dado que sus propiedades electrónicas están muy relacionadas al contenido de oxígeno. Por otro lado, se ha encontrado que $LaBa_2Fe_3O_x$ manifiesta un doble carácter de valencia (Fe^{3+} y Fe^{4+}) y que el orden magnético disminuye con el contenido de Fe^{4+} [22, 26]. La variación de valencia del Fe es consecuencia del contenido de oxígeno O^{2-} no estequiométrico generado por vacancias presentes en la estructura. El efecto del oxígeno excedente se observa de forma clara en la Figura 1.9. Nótese que, al aumentar el contenido de O, el porcentaje de Fe^{3+} disminuye (esto ocurre en los sistemas $YBa_2Cu_3O_x$, véase la Figura 1.3). Como resultado existe una disminución del magnetismo misma que es generada por vacancias presentes en la muestra, y que tienen como efecto la generación de un sitio extra en la región tetrahedral de interacción del Fe. Lo anterior fue determinado mediante estudios de microscopia Mössbauer en $LaBa_2Fe_3O_{8.66}$ [19].

En este trabajo se asume que el sistema $LaBa_2Fe_3O_x$ es un excelente prospecto para estudiar el magnetismo de los compuestos perovskitas tipo capas: $RBa_2Fe_3O_x$, cómo puede ser eliminado y ver si eventualmente la superconductividad puede emerger. Se aborda tanto la síntesis como la caracterización estructural, magnética y térmica de estos sistemas base Fe y La y estudiar cómo la relación La:Ba y el dopaje de O afectan el comportamiento del estado magnético. De igual modo, se busca determinar las propiedades electrónicas a bajas temperaturas para los sistemas

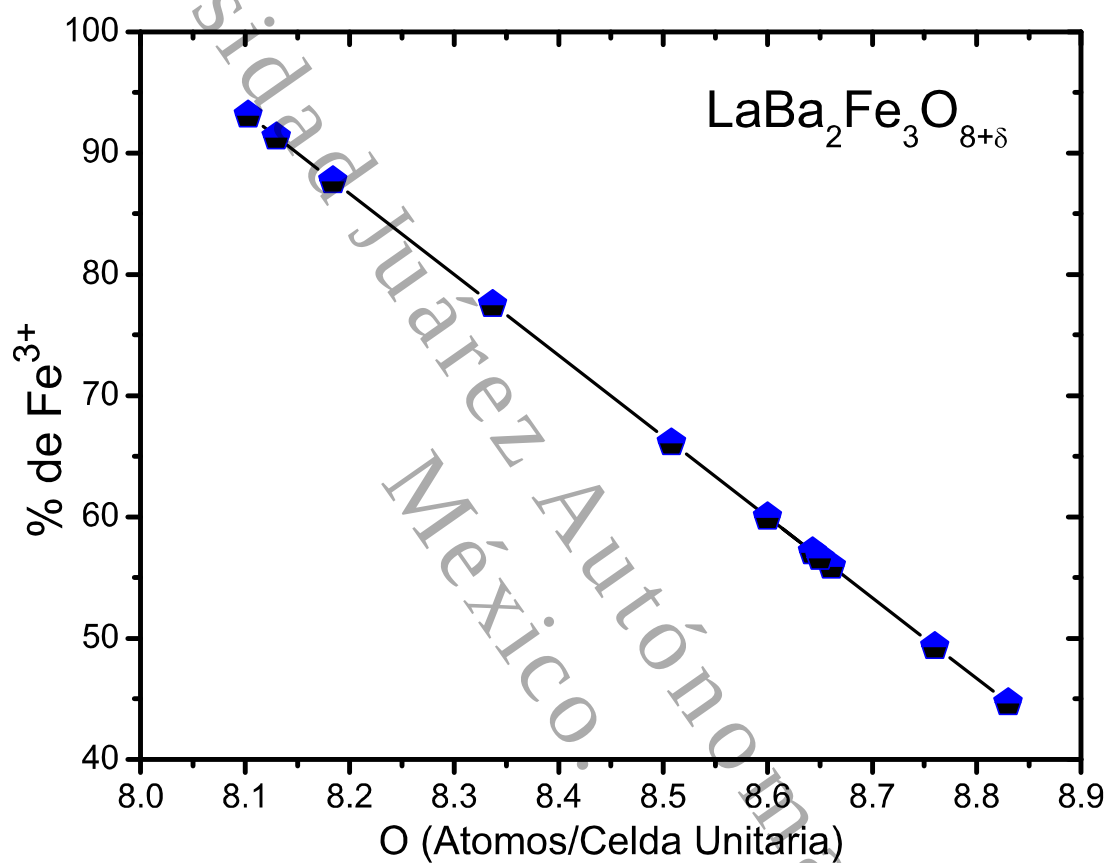


Figura 1.9: Porcentaje del ión Fe³⁺ como función del contenido de oxígeno en LaBa₂Fe₃O_{8+δ} (Adaptación de datos [19, 23]).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

12

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ los cuales no han sido reportados hasta el momento, para compararlos con los del $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$. De modo concreto, se muestra que tanto al dopar con O como al variar la concentración de La, las propiedades resistivas y magnéticas presentan modificaciones considerables. El efecto del dopaje con O, (Figuras 4.7 y 4.9), aumenta la conductividad eléctrica del $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Por otro lado, las curvas experimentales de susceptibilidad magnética (véase las Figuras 4.18 y 4.19) revelan una disminución del magnetismo a bajas temperaturas. Este efecto se asocia a la divalencia del Fe, así como a los defectos estructurales inducidos por el oxígeno no estequiométrico. Finalmente, el comportamiento electrónico del calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ revela un evento térmico anómalo entre 150-160 K, así como también es evidente en las propiedades de transporte electrónico (véase Figuras 4.7 y 4.23).

Capítulo 2

Marco teórico

En esta sección se presentan detalles estructurales y magnéticos de los sistemas férricos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, así como los fundamentos teóricos que se emplearán en el análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

2.1. Descripción de las estructuras tipo perovskitas

Las perovskitas se clasifican dentro de los materiales cerámicos (materiales inorgánicos procesados). Estudios estructurales han permitido identificar docenas de fases cerámicas específicas, cada una de ellas definidas por su composición y estructura cristalina. Dentro de la variedad estructural que poseen, se encuentra aquella denominada ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión, generalmente oxígeno. Una clasificación de los sistemas que tienen esta estructura tipo perovskita se muestra en la Figura 2.1.

En general, el arreglo estructural que presentan las perovskitas ABX_3 es simple, los iones forman una estructura cúbica (isométrica), con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (véase Figura 2.2). 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. La síntesis de estos materiales puede realizarse mediante diversas técnicas, entre ellas: reacción en estado sólido, sol-gel y por microondas, que son las más comunes. La primera, se utiliza cuando hay procesos que involucran óxidos y carbonatos. La segunda, es mas apropiada cuando hay presencia de fases con mezcla de cationes compleja y alta orientación estructural. La última, es empleada por su rapidez de reacción para sintetizar los sistemas, entre 1 y 2 minutos.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

14

Por otro lado, las perovskitas ABX_3 poseen defectos puntuales en la estructura, los cuales pueden ser sustitucionales y vacancias. Los defectos sustitucionales modifican la estructura cristalina (bulto), 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 (valores divalentes de valencia) [27].

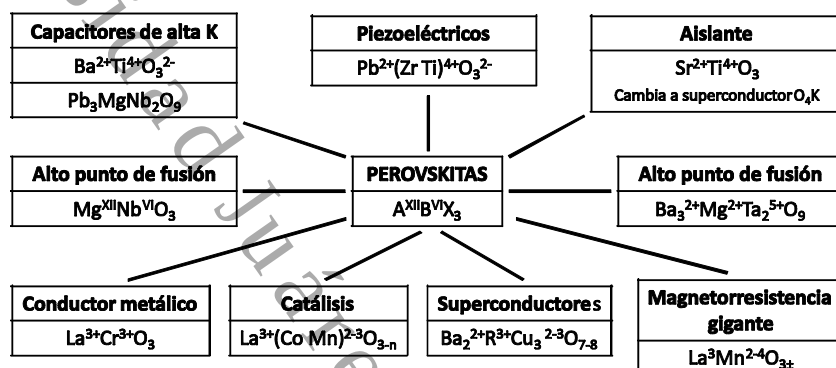


Figura 2.1: Un candidato de clasificación general de las perovskitas $A^{XII}B^{VI}X_3$ de acuerdo a sus propiedades [27].

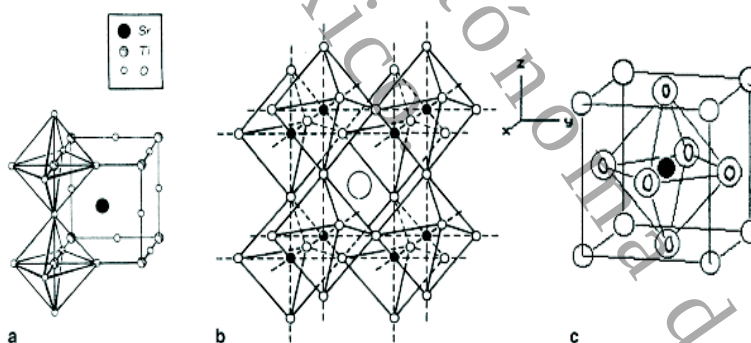


Figura 2.2: Estructura de $SrTiO_3$, a) perovskita ideal. b) y c) otras formas de representar la estructura de la perovskita $SrTiO_3$ [27].

En la Figura 2.1 puede identificarse la familia de superconductores ($Ba_2^{2+}R^{3+}Cu_3^{2-3}O_{7-8}$), de la cual se obtiene la familia $Ba_2^{2+}R^{3+}Fe_3^{3-4}O_x$ al sustituir totalmente el ión de Cu por Fe. Cabe destacar que, la sustitución no modifica la estructura base tipo ABX_3 ,

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

15

por lo que el sistema $RBa_2Fe_3O_x$ ($R=La$), se dice es isomorfo al grupo de origen y posee las características antes mencionadas para las perovskitas ABX_3 .

2.2. Comportamiento resistivo

La aplicación de algunas técnicas experimentales de medición de propiedades de transporte electrónico y su análisis permiten identificar la respuesta de un material en presencia de un campo eléctrico. Aunque las mediciones son relativamente fáciles, el modelado teórico es muy complejo debido a que tales propiedades involucran diversas dispersiones las cuales están fuertemente vinculadas a la estructura. Algunos modelos que permiten analizar las curvas experimentales de resistividad se describen a continuación.

2.2.1. Modelo de un semiconductor

En materiales que presentan cierto grado de desorden estructural, la conductividad es influenciada principalmente por saltos térmicamente activados. A bajas temperaturas, los electrones involucrados en la conducción a través del material, están generalmente enlazados en un pozo de potencial (generado por los defectos e impurezas estructurales), conocidos como trampas (traps). En un material con estas características, se asume que las trampas tienen un ancho de energía Δ , es decir, si los electrones son excitados térmicamente hasta vencer el Δ de energía, estos pueden escapar de la trampa y moverse a través del material. En tal situación, la conductividad eléctrica σ es proporcional a la probabilidad de que los electrones puedan escapar de las trampas. Como los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac, esta probabilidad es proporcional a:

$$\sigma \approx Ae^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (2.1)$$

donde A es una constante, T es la temperatura y k_B la constante de Boltzman [28]. En la Figura 2.3, puede observarse la representación de una curva característica de resistividad que se ajusta con el modelo antes descrito.

Del ajuste teórico puede obtenerse el valor de la energía de activación mediante la siguiente relación:

$$E_a = \Delta * k_B \quad (2.2)$$

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

16

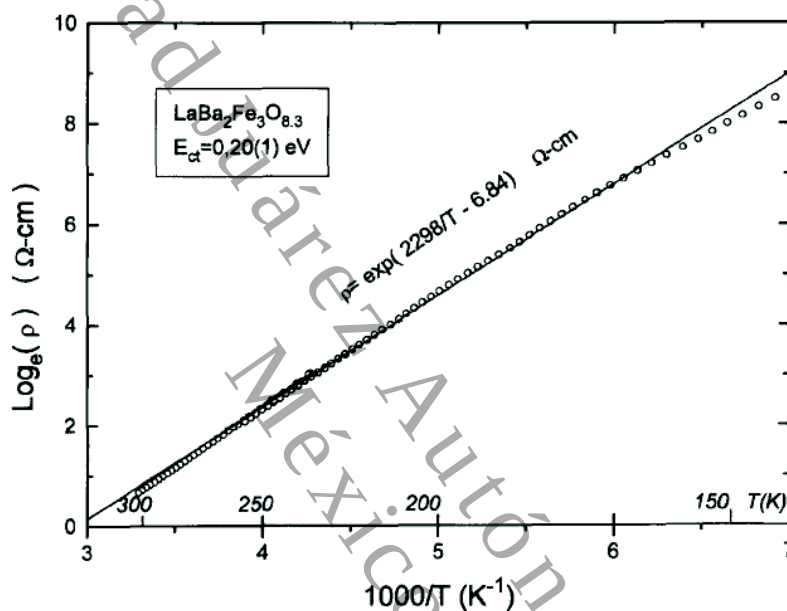


Figura 2.3: Representación logarítmica base e de la resistividad versus $1000/T$ para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.3}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea sólida al ajuste con el modelo de un semiconductor (Arrhenius) [22].

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

17

2.2.2. Modelo VRH (Variable Range Hopping)

En materiales que contienen un gran número de defectos o con una estructura desordenada, los electrones que pueden participar en la corriente eléctrica se mueven entre potenciales distribuidos al azar (sistema no cristalinos). A bajas temperaturas, tales electrones son atraídos a los pozos de potencial, esto mediante tunelaje cuántico (o salto) al pozo de potencial adyacente. Esto es conocido como salto de rango variable (VRH: Variable Range Hopping). En este caso, la conductividad σ tiene una dependencia distintiva de la temperatura.

$$\sigma \approx C e^{-\left(\frac{D}{T}\right)^S} \quad (2.3)$$

donde C y D son constantes, y S el exponente que caracteriza al mecanismo de conducción [29].

2.2.3. Transición aislante-metal

Existen materiales que a bajas temperaturas experimentan una transición electrónica: metal o semiconductor a aislante, en el cual la conductividad eléctrica disminuye exponencialmente con la temperatura. Dicho fenómeno es un caso especial del modelo VRH si la densidad de estados $N(E_F)$ al nivel de Fermi es constante, este comportamiento es llamado VRH de Mott o transición aislante-metal. Mott propone que la conducción entre los estados cercanos al nivel de Fermi está dada por saltos entre los pozos de potencial adyacentes. La formulación matemática se presenta a continuación:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (2.4)$$

donde T_0 es la temperatura de Mott, el exponente $1/4$ es el que identifica este tipo de mecanismo de conducción [30]. Se puede observar en la Figura 2.4, una curva que muestra el comportamiento VRH.

La temperatura T_0 de Mott está relacionada con la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$ de la siguiente manera:

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad (2.5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y ξ la extensión espacial de los estados localizados [31].

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

18

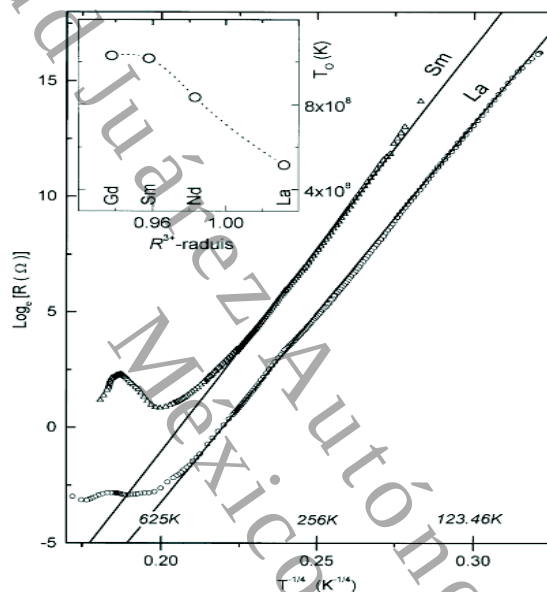


Figura 2.4: Representación logarítmica versus $T^{-1/4}$ para $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ donde $R=\text{La}$ y Sm . La línea sólida corresponde al ajuste teórico vía VRH de Mott [15].

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

19

2.3. Magnetismo Local o Extendido

La medición de la respuesta magnética de un material en la presencia de un campo magnético es una de las técnicas de investigación más utilizadas en el área de materiales inorgánicos.

La respuesta de algunos materiales en presencia de un campo magnético puede ser atractiva o repulsiva. Si el material es colocado dentro de un campo magnético H , la densidad de la fuerza de las líneas magnéticas dentro del material (inducción magnética) queda expresada como:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (2.6)$$

donde B es la inducción magnética y M la magnetización.

Una característica importante que hay que considerar es la isotropía del compuesto. El material es isotrópico magnéticamente cuando la magnitud y la dirección de M no dependen de la dirección en la que se aplica el campo. Esto puede observarse si el sistema se coloca en un campo magnético homogéneo y no hay fuerza de desplazamiento ni fuerza de reorientación ejercida sobre la muestra. Sin embargo, si el material no es anisotrópico magnéticamente, la fuerza magnética generada puede calcularse de la siguiente manera:

$$\mathbf{f} = M \frac{dH}{dz} \quad (2.7)$$

Es decir, la fuerza magnética que experimenta el material es igual a la magnetización por el gradiente del campo magnético.

Por otra parte, la susceptibilidad magnética de un material, χ , queda expresada por la relación escalar de la magnetización y la magnitud del campo magnético aplicado.

$$\chi = M/H \quad (2.8)$$

La Ecuación 2.8 es un caso particular de la Ecuación vectorial 2.9 que se cumple bajo ciertas condiciones. En general, la relación entre M y H , esta dada por la ecuación:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 es un tensor de rango 2, de donde se identifica que el tensor de susceptibilidad magnética es diagonal, con elementos χ_x , χ_y , χ_z . Si un material es magnéticamente isotrópico, cualquier orientación del material con respecto al campo

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

20

magnético resultaría en un tensor de susceptibilidad diagonalizado, donde $\chi_x = \chi_y = \chi_z$. En este caso la dirección de M coincide tanto con la dirección de H y B , entonces la susceptibilidad magnética es una medida de bulto.

Si una muestra en polvo es colocada en un campo magnético, la susceptibilidad magnética correspondiente al bulto del polvo es χ_p , es isotrópica y es igual al promedio de las tres susceptibilidades magnéticas principales (Ecuación 2.10).

$$\chi_p = \chi_x + \chi_y + \chi_z \quad (2.10)$$

El signo de la susceptibilidad magnética generalmente depende de si los electrones en estado base están apareados o desapareados. La habilidad para acomodar los electrones desapareados en capas con estados térmicamente excitados no poblados, puede contribuir sustancialmente a la susceptibilidad magnética. Es posible observar un valor negativo para esta propiedad cuando el estado fundamental tiene un estado de espín electrónico llamado singlete (singlete). Sin embargo, toda la materia puede dividirse en dos categorías diamagnéticas y paramagnéticas. El diamagnetismo se caracteriza por espín electrónico apareado y la repulsión en sentido contrario de la región del campo alto. Un material diamagnético presenta una inducción magnética B más pequeña que el campo aplicado H y su susceptibilidad es negativa. En el paramagnetismo se encuentra que el estado electrónico de espines es no apareado dentro de los átomos por lo cual al colocar el material en un campo magnético alto éste experimenta una atracción. En este caso, el campo magnético inducido B es más grande que el campo magnético estático H y la susceptibilidad es positiva.

Siguiendo con la interacción del campo magnético con la materia, se pueden considerar dos interacciones en el paramagnetismo, las cuales son el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo. Estos son estados magnéticos donde los espines tienden a orientarse unos con respecto a otros. Cuando los espines se orientan de forma paralela se conoce como ferromagnetismo. Sin embargo, cuando se ordenan de forma antiparalela se conoce como antiferromagnetismo (véase Figura 2.5) [32].

Las mediciones de propiedades magnéticas permiten indagar sobre la naturaleza de los ordenamientos así como la relación que guardan con la estructura. Un análisis del comportamiento magnético requiere la consideración de aspectos asociados a la dinámica electrónica y se abordan a continuación.

2.3.1. Reglas de Hund

Alrededor de 1927, el físico alemán Friedrich Hund formuló un conjunto de reglas, las cuales son usadas para determinar el estado fundamental de un átomo multi-electrónico. Cada una de las reglas de Hund se describe a continuación.

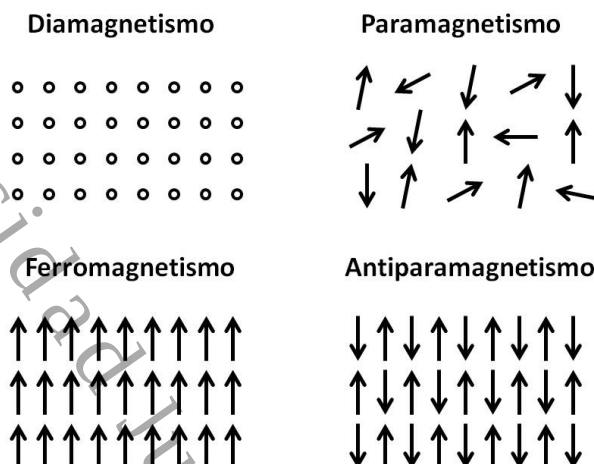


Figura 2.5: Representación esquemática de la orientación de los espines en dos dimensiones para algunos tipos de comportamientos magnéticos.

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 este valor de S .

Esta regla se refiere a la disminución de la repulsión entre los electrones. Se puede entender desde el punto de vista clásico (interacción Coulombiana), 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.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

22

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 $J = S$).

La tercera regla de Hund surge como resultado del signo de la interacción espín-órbita para un electrón. Cuando el espín es opuesto al momento angular orbital la energía es más débil, los pares de energía débil m_L , m_S se cancelan 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 [33].

2.3.2. Criterio de Stoner

Edmund Stoner fue un físico teórico inglés que se dedicó al estudio de la naturaleza del magnetismo. En 1938 desarrolló la teoría colectiva de los electrones del ferromagnetismo. En esta teoría, las bandas electrónicas pueden dividirse en dos tipos: aquellas conformadas por espines hacia arriba (up) y otras por espines hacia abajo (down). Esto se justifica con el Principio de exclusión de Pauli, en otras palabras, la ganancia energética relativa a la interacción de intercambio es mayor que la pérdida de energía cinética. Los electrones propician el magnetismo, si uno de los dos estados up o down es favorecido, es decir, el estado más poblado da el carácter magnético.

El parámetro de Stoner (I) [34], el cual mide la correlación de la fuerza de intercambio para el ferromagnetismo es:

$$N(E_F)I(E_F) > 1 \quad (2.11)$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi. El parámetro de Stoner afecta la susceptibilidad magnética del siguiente modo:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - N(E_F)I(E_F)} \quad (2.12)$$

donde χ_0 es la susceptibilidad de los electrones que no interactúan.

2.3.3. Ley de Curie-Weiss

Pierre Curie derivó una ecuación empírica mediante experimentos de magnetismo en materiales paramagnéticos y obtuvo la siguiente relación:

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

23

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

Donde C es la constante de Curie para un ión orbitalmente inactivo (Ecuación 2.14), cuyo valor depende del número de electrones desapareados y del valor de g (factor de Landé).

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B} \quad (2.14)$$

Una interacción magnética débil entre los espines vecinos en un material cristalino puede ser aproximada como una perturbación de la Ecuación 2.13. Esta interacción puede ser descrita modificando el factor de dependencia, es decir, el factor de temperatura por el término $(T - \theta)$, dando como resultado la ley de Curie-Weiss (Ecuación 2.15.)

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B(T - \theta)} \quad (2.15)$$

donde χ es la susceptibilidad molar (emu/mol) y $\theta(K)$ la constante de Weiss [32].

2.4. Calor específico de un sólido cristalino

El comportamiento térmico de un material puede describirse a través del calor específico. El calor específico es la cantidad de energía calorífica necesaria por mol para aumentar la temperatura del sólido cristalino en un grado. Peter Debye determinó el tratamiento teórico que reproduce con mayor exactitud los resultados experimentales. Debye considero que los átomos están fuertemente acoplados. Encontró que los movimientos atómicos individuales están dados por una superposición de modos elásticos de vibración longitudinal del sólido. Es decir, las vibraciones térmicas de los átomos del sólido se pueden expresar como una combinación de ondas elásticas estacionarias en un gran intervalo de frecuencias, donde cada modo se puede considerar como un oscilador armónico independiente. En este caso, se aplica la distribución de Boltzmann [35]. Debye obtuvo la siguiente ecuación:

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.16)$$

donde γ y β son los coeficientes de las contribuciones electrónicas y fonónicas, correspondientemente, las relaciones para estos coeficientes se muestran a continuación:

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

24

$$\gamma = 3k_B^2 N(E_F) \quad (2.17)$$

$$\beta = \frac{9k_B N_0}{\Theta_D^3} \quad (2.18)$$

donde N_0 , es el número de Avogadro, $N(E_F)$ la densidad de estados al nivel de Fermi y Θ_D la temperatura característica de Debye [36].

Por otro lado, el análisis de la curva de calor específico puede llevarse a cabo bajo las consideraciones de Clausius y Clayperon ilustradas en la ecuación que lleva su nombre y que se describe a continuación.

2.4.1. Ecuación de Clausius-Clayperon

Esta ecuación permite caracterizar una transición de fase de primer orden de un sistema monocomponente. En un diagrama $P - T$ (Presión-Temperatura), la línea que separa ambos estados es conocida como curva de coexistencia. La relación de Clausius-Clayperon permite determinar la pendiente de dicha curva. Una expresión matemática de esta relación es la siguiente:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = P \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.19)$$

donde ΔS es la entropía, ΔH es la entalpía de cambio de fase o calor latente, ΔV es el volumen, P es la presión, T la temperatura y dP/dT es la pendiente de la curva de coexistencia [37].

Capítulo 3

Técnicas y detalles experimentales

En este apartado se describen las diversas técnicas técnicas experimentales utilizadas, así como los pasos que se llevaron a cabo para la síntesis, caracterización estructural, electrónica y magnética de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

3.1. Síntesis de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x=1/3, 1/2$ y $2/3$.

La técnica de síntesis que se empleó en este proyecto fue reacción en estado sólido, uno de los métodos más empleados para la síntesis de sólidos policristalinos. El procedimiento básico de reacción consiste en activar la interacción entre los compuestos (precursores) por medio de excitación térmica durante un periodo de tiempo largo.

Los precursores con los cuales se llevó a cabo la reacción fueron óxido de Lantano ($\text{La}_2\text{O}_3 > 99.9\%$, Riedel-de Haën), carbonato de Bario ($\text{BaCO}_3 > 99.99\%$, Aldrich) y óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99\%$, Riedel-de Haën). El proceso de síntesis se describe a continuación.

3.1.1. Propuestas de reacción y cálculo estequiométrico.

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

$$x = 2/3:$$

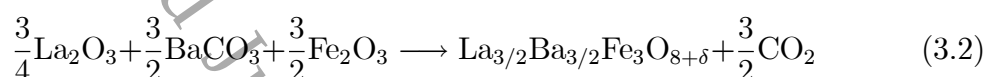


CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y DETALLES EXPERIMENTALES

26

Tabla 3.1: Detalles de los reactivos y resultado del cálculo estequiométrico para las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Reactivo	Marca	% Pureza	%m		
			$x = 2/3$	$x = 1/2$	$x = 1/3$
La_2O_3	Riedel-de Haën	>99.90	20.44	31.33	42.72
BaCO_3	Aldrich	99.999	49.51	37.95	25.87
Fe_2O_3	Riedel-de Haën	>99.00	30.05	30.71	31.41

 $x = 1/2$: $x = 1/3$:

Posteriormente, se realizó el cálculo estequiométrico para los diferentes compuestos férricos y los resultados se presentan en la Tabla 3.1

3.1.2. Proceso de síntesis de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Los reactivos que se emplearon en la síntesis de las ferritas base La recibieron tratamiento térmico, en el caso de La_2O_3 y BaCO_3 fue a 800°C y para Fe_2O_3 a 400°C con la finalidad de eliminar la humedad existente (horno modelo MPL-12-LLT marca T. MILLEY TERMOTÉCNICA LTDA). Posteriormente, se pesaron las cantidades correspondientes a lo calculado con un margen de error de $\pm 0.001\text{ g}$ (Balanza METTLER AJ150).

1. Las cantidades pesadas fueron mezclados y tamizados con acetona en un mortero de ágata para cada composición estequiométrica. Para eliminar completamente la acetona se llevó a cabo un secado por 12 horas a 200°C en una estufa.

2. Los precursores para cada una de las muestras con diferentes valores de x fueron pastillados a una presión de 2 MPa para la formación de una pastilla.

3. Las pastillas se calcinaron a 1000°C (horno modelo GSL-1100X marca MTI) a diferentes tiempos, para $x = 2/3$ por 24 horas y para $x = 1/2$ el calcinado fue aproximadamente por 6 horas. El calcinado se omitió para $x = 1/3$.

4. La síntesis se realizó por un periodo de 72 horas en aire (tubo abierto) a 1125°C para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y a 1300°C por 72 horas en atmósfera de oxígeno para $x = 1/2$ y $1/3$ (horno GSL-1500X marca MTI).

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y DETALLES EXPERIMENTALES

27

5. Cada muestra patrón fue fragmentada y tamizada para formar 3 pastillas pequeñas.

6. Cada pastilla estuvo sometida a tratamiento térmico en diferente atmósfera por 72 hrs.

La rampa de calentamiento que involucra el calcinado, la síntesis y el tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.1.

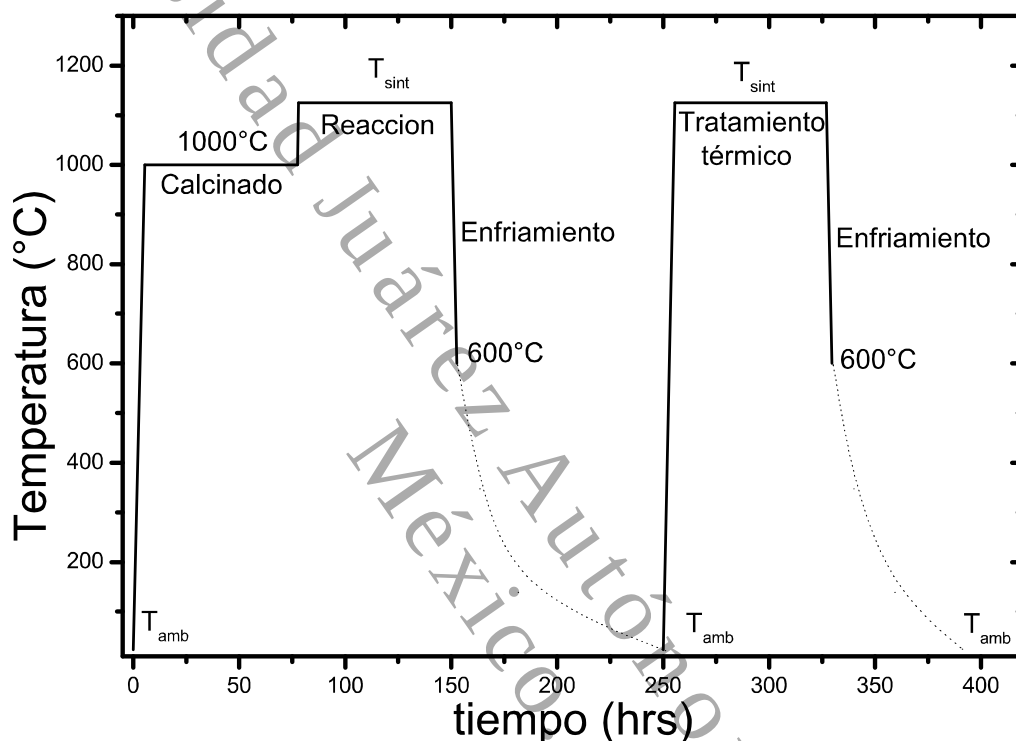


Figura 3.1: Esquema general de la rampa de calentamiento que incluye el calcinado, reacción y tratamiento térmico para los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Nota: En el caso de la muestra $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sintetizada a 1300°C en atmósfera de oxígeno, se tomó una fracción de la muestra sintetizada a 1125°C a tubo abierto y se llevó a las condiciones antes mencionadas.

En la Tabla 3.2, se muestran las condiciones de síntesis establecidas para las muestras estudiadas en este trabajo.

Terminado el proceso de síntesis para ambos sistemas férricos, se procedió a la caracterización estructural mediante difracción de rayos X y su análisis con el paquete Fullprof Suite. El procedimiento se describe en el siguiente punto temático.

Tabla 3.2: Condiciones de síntesis para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Sistema nominal	Atmósfera	Flujo (mL/min)	Temperatura (°C)	m (g)	P (MPa)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	Ar	15	1125	0.1235(1)	3.29
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	30	1125	0.0973(1)	3.29
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.0098(1)	4.79
$\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.2155(1)	3.42
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	O_2	40	1300	0.2155(1)	7.99

3.2. Difracción de rayos X

Con el propósito de evaluar el comportamiento de la estructura reticular de los sistemas bajo estudio, se utilizó la técnica de difracción de rayos x (DRX). De igual modo se realizó un refinamiento por el método de Rietved con la finalidad de determinar los parámetros de celda como función de la composición. Las técnicas estructurales y la forma en que se emplearon en este proyecto se describen a continuación. La técnica de DRX se basa en la dispersión elástica de los rayos X inducida por los elementos que constituyen el sólido cristalino. Los rayos X empleados tienen longitud de onda (λ) de magnitud semejante al radio atómico por lo que los electrones que rodean los átomos difractan el haz de rayos X. 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 haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. El difractómetro de rayos X que se utilizó para esta técnica fue el D2 PHASER marca BRUKER con un detector LYNXEYE Super Speed, el cual se fundamenta en la Ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ que se esquematiza en la Figura 3.2.

Las muestras se pulverizaron antes de ser analizadas por rayos x y se colocaron en un portamuestras preferenciando una superficie plana y homogénea. La longitud de onda de los rayos X empleados fue de $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$, con un intervalo de barrido de $\theta_i = 5^\circ$ a $\theta_f = 90^\circ$, tamaño de paso: 0.05° , tiempo de paso: 1.5 s, 30 kV y 10 mA con 8 rotaciones por minuto del porta muestra. En la siguiente sección se detalla el procedimiento general para extraer del difractograma de rayos X la información estructural de los sistemas.

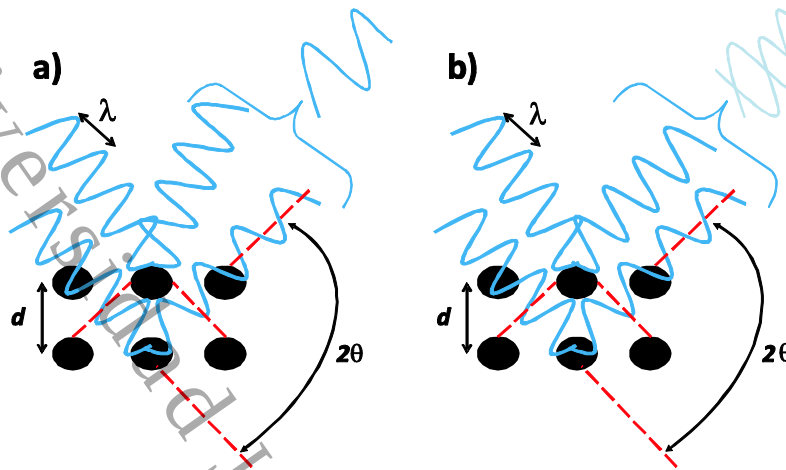


Figura 3.2: Esquema de la Ley de Bragg, donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos atómicos. Se presenta en el inciso a) cuando la interferencia es constructiva, b) si la interferencia es destructiva.

3.2.1. Indexación y Refinamiento por Rietveld

El resultado de DRX es un patrón que contiene la información cristalográfica del sistema, para su análisis se utilizó la técnica de refinamiento por Rietveld la cual consiste en aproximar el difractograma experimental con uno teórico. Lo primero a determinar es el arreglo espacial, para ello se utiliza el software TREOR, seguido del refinamiento de Rietveld con el paquete FullProf, ambos contenidos en Fullprof Suite 2011 [38]. El proceso consiste en identificar las principales reflexiones de Bragg con el software WinPlot. Luego se crea el archivo *.inp, el cual debe contener las principales reflexiones de Bragg y un valor límite de los parámetros de red. Posteriormente se ejecuta el paquete TREOR, el cual proporciona diferentes opciones de estructura y sugiere que 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 base o ruido). Seguidamente se ejecuta el FullProf y se inicia el ajuste del difractograma experimental con el teórico (para más detalle, véase el Apéndice A).

3.3. Técnica de 4 puntas: resistividad

Las curvas de resistividad en función de la temperatura fueron obtenidas mediante el método de Kelvin que se ilustra en la Figura 3.3. Este método hace uso de dos circuitos vinculados. El primero, consiste en un circuito donde se hace circular la corriente (circuito exterior), mientras que por el otro se mide el voltaje. El voltaje medido por el voltímetro es en este caso:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+ R - \varepsilon_B \quad (3.4)$$

donde ε_A y ε_B representan los potenciales de contacto en cada unión. El superíndice (+) indica el valor de entrada y el signo (-) el valor de salida. La resistencia limitadora R_{ext} se elige de tal modo, que la corriente en el circuito no dañe la fuente de voltaje o los otros elementos del mismo.

Si se invierte la polaridad de la fuente de tensión, la tensión medida por el voltímetro es:

$$-V^- = \varepsilon_A - I^- R - \varepsilon_B \quad (3.5)$$

Los valores de tensión y corriente indicados en la Ecuaciones 3.4 y 3.5 son los valores absolutos que indican los instrumentos de medida. Restando estas ecuaciones entre sí, se tiene:

$$V^+ + V^- = (I^+ + I^-)R \quad (3.6)$$

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medidos, se anula el efecto de los potenciales de contacto. Específicamente se tiene:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ + I^-} = \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| + |I^-|} \quad (3.7)$$

Una vez obtenida la resistencia R de la muestra, se procede a calcular la resistividad mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{R(a * h)}{L} \quad (3.8)$$

donde a y h son el ancho y la altura de la muestra, respectivamente, y L la separación entre los alambres de voltaje.

Para la técnica anterior, se requieren muestras con superficie plana y de forma rectangular para evitar interferencias en los valores medidos. Las características de

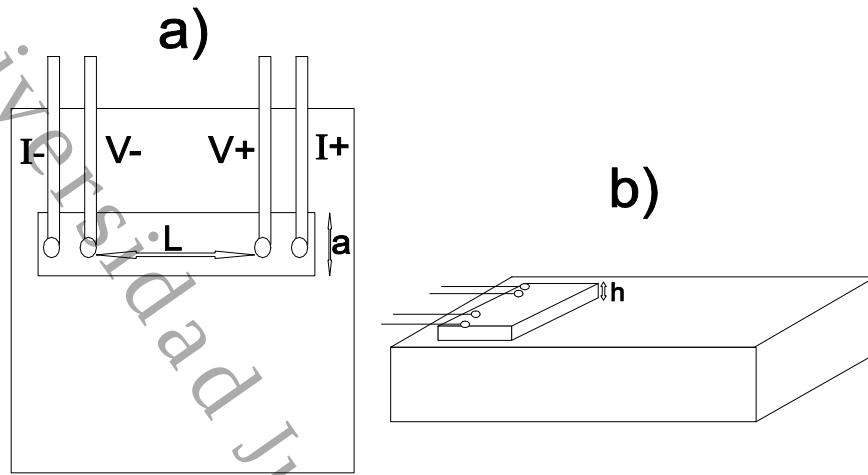


Figura 3.3: Esquema de la técnica de 4 puntas: colocación experimental de la muestra.

las piezas policristalinas que fueron caracterizadas con esta técnica se muestran en la Tabla 3.3.

3.4. Magnetometría DC: $M(T, H)$

Las curvas experimentales de magnetización se obtuvieron en el equipo PPMS (Physical Property Measurement System) mediante magnetometría DC. Esta consiste en determinar el valor de equilibrio de la magnetización en una muestra. La muestra es magnetizada por un campo magnético y se mide el momento magnético, obteniéndose una curva de magnetización DC, $M(H)$. La técnica más común es por inducción, utilizada en este proyecto de tesis. La inducción magnética es la generación de una fuerza electromotriz (fem) a través de un conductor cuando se expone a un campo magnético variable. Dicha fem se describe matemáticamente por la ley de inducción de Faraday:

$$f_{em} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3.9)$$

donde $d\Phi/dt$ es la razón de cambio del flujo magnético con respecto al tiempo [39].

Las diferentes muestras fueron tamizadas en un mortero de ágata y colocadas en cinta teflón para formar una cápsula no magnética. La masa y las condiciones que se

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y DETALLES EXPERIMENTALES

32

Tabla 3.3: Detalles experimentales para las curvas de resistividad de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Donde a, h y L son ancho, altura y la separación entre los alambres de voltaje, respectivamente.

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$						
x	Compuesto nominal	$T_{\text{ sint}}$ (°C)	Atmósfera	a	h (cm)	L
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1125	Ar	0.150	0.050	0.075
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1125	O ₂	0.185	0.200	0.100
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	-	-	-
1/2	$\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	0.125	0.054	0.205
1/3	$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	0.190	0.055	0.340

Tabla 3.4: Detalles experimentales para las curvas $M(T)$ y $M(H)$ para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$								
x	Compuesto nominal	$T_{\text{ sint}}$ (°C)	Atm.	m (g)	M(T)		M(H)	
					H(kOe)	T(K)	H(kOe)	T(K)
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1125	Ar	0.0228	10	2-300	0-90	2
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1125	O ₂	0.0171	10	2-300	0-90	2
2/3	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	0.0092	10	2-300	0-90	2
1/2	$\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	0.2043	10	2-300	0-90	2
1/3	$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$	1300	O ₂	0.2111	10	2-300	0-90	2

emplearán se muestran en la Tabla 3.4.

3.5. Modelo two-tau: calor específico

El equipo PPMS que se utilizó para obtener la curva de calor específico de la muestra representativa emplea el modelo two-tau [40]. Dicho modelo simula el efecto del flujo de calor entre la plataforma y la muestra, al igual que entre la plataforma y el dispositivo portamuestra-conector (puck). El modelo se expresa mediante las siguientes ecuaciones:

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS Y DETALLES EXPERIMENTALES

33

$$C_{plataforma} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_a(T_p(t) - T_b) + K_g(T_m(t) - T_p(t)) \quad (3.10)$$

$$C_{muestra} \frac{dT_m}{dt} = -K_g(T_m(t) - T_p(t)) \quad (3.11)$$

donde $C_{plataforma}$ es la capacidad calorífica del soporte de la muestra, $C_{muestra}$ es la capacidad calorífica de la muestra, $P(t)$ es la corriente eléctrica aplicada para generar calor, K_a es la conductancia térmica de los alambres y K_g es la conductancia térmica debida a la grasa. Las temperaturas $T_p(t)$ y $T_m(t)$ son de la plataforma y la muestra respectivamente. Las mediciones de calor específico se realizan en un ambiente de alto vacío.

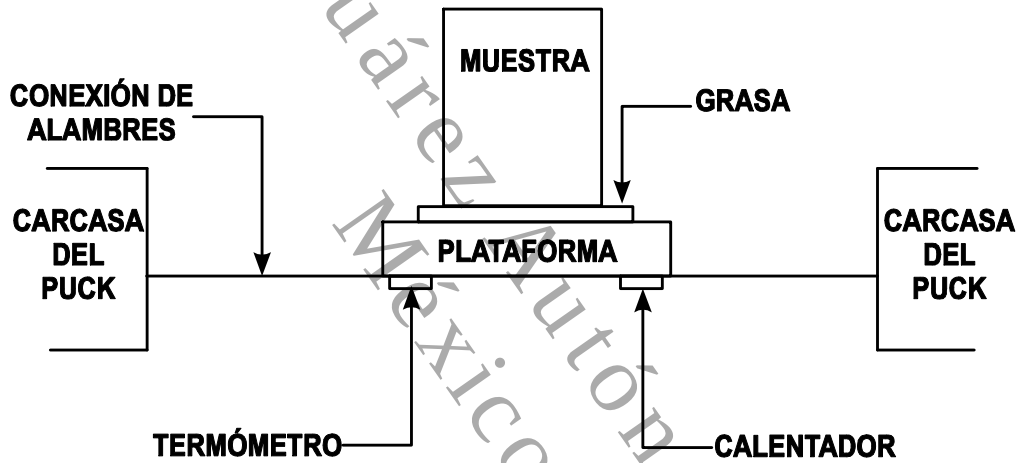


Figura 3.4: Conexiones térmicas en PPMS para medir calor específico.

Para realizar esta medición se selecciona una pieza con superficie plana, lo que permite tener un buen contacto térmico entre la plataforma y la muestra. Posteriormente, se sitúa la muestra de masa m sobre los alambres de la plataforma del puck empleando una bomba de vacío y grasa. Finalmente, se introduce el puck en el equipo PPMS y se programa el software para realizar la medición en el rango $77 < T < 190$ K, con una corriente generadora de calor de 5 nA.

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan los resultados y análisis realizados a las muestras que se trabajaron en este proyecto de tesis, las cuales consisten en ferritas que tienen la fórmula general $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

4.1. Síntesis de $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Las muestras fueron sintetizadas por la técnica de reacción en estado sólido (véase Capítulo 3), los datos generales se presentan en la Tabla 4.1. Cabe mencionar que, la estequiometría a estudiar y condiciones de preparación se obtuvieron considerando resultados reportados en la literatura [15, 18, 19, 22]. La estequiometría fue elegida para representar diferentes regiones de concentración de Ba, con composición $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, mientras que, la elección de la temperatura de síntesis y entorno de gas fueron elegidos para explorar el límite del contenido de oxígeno y así aproximarse a la estequiometría de los isomorfos HTc base Cu. Observando de cerca en la Tabla 4.1, se percibe una pérdida de masa, pero, como se muestra por las caracterizaciones abajo, no son significativas. Cabe señalar que, todas las muestras sintetizadas resultaron ser de un color oscuro, bien compactadas pero quebradizas, característico de los materiales cerámicos. Una vez finalizada la síntesis de cada material se procedió a realizar la caracterización estructural, los resultados se presentan en el siguiente apartado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

35

Tabla 4.1: Información general de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ que fueron sintetizadas por reacción en estado sólido. Donde $T_{\text{ sint}}$ es la temperatura de síntesis, $m_i(\text{g})$, $m_f(\text{g})$ y Δm son la masa inicial, final y la diferencia de masas respectivamente.

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$						
x	$T_{\text{ sint}}$ (°C)	Atmósfera	m_i (g)	m_f (g)	Δm (%)	Compuesto nominal
2/3	1125	Ar	0.1235(1)	0.1203(1)	2.59	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$
2/3	1125	O ₂	0.0973(1)	0.0920(1)	5.44	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$
2/3	1300	O ₂	0.0098(1)	0.0094(2)	4.08	$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$
1/2	1300	O ₂	0.2155(1)	0.2043(2)	5.19	$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$
1/3	1300	O ₂	0.2155(1)	0.2111(2)	2.04	$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{8+\delta}$

4.2. Estructura cristalina

Como se mencionó anteriormente, muestras policristalinas de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ fueron sintetizadas en diferentes atmósferas para controlar el contenido de oxígeno. Los difractogramas obtenidos mediante DRX se muestran a continuación.

Como un primer ejemplo: en la Figura 4.1 se muestra el difractograma de rayos X a temperatura ambiente (línea punteada), de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ tratadas en atmósferas de O₂ y Ar a 1125 °C. Se determinó por indexación, como primera aproximación, que la celda cristalina corresponde al grupo espacial Pm3m con arreglo cúbico, este resultado corresponde con lo antes reportado [11, 18, 19]: una estructura tipo perovskita. Mediante el refinamiento de Rietveld (patrón calculado: línea continua) se obtuvo el parámetro de red a para cada uno de los compuestos férricos. Sin embargo, se observa en ambos difractogramas una reflexión que no corresponde a la fase principal (indicada con una flecha vertical en la Figura 4.1), indicando la existencia de una fase secundaria (fase parásita) que no logró ser identificada completamente (sólo se identificó que es un arreglo tetragonal pero no la fórmula química). Nótese que, la muestra sintetizada en atmósfera de oxígeno tiene un 5.64% de esta fase, mientras que, la que fue sintetizada en Argón tiene un 8.39% aproximadamente. También fueron sintetizadas muestras policristalinas variando la relación La:Ba, la caracterización estructural de estos compuestos se presenta en la Figura 4.2.

En la Figura 4.2 puede observarse el DRX de las muestras $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ y el patrón de difracción calculado (Rietveld) de las muestras sintetizadas en atmósfera de oxígeno a 1300 °C. Este cálculo permitió determinar el arreglo cristalino, que corresponde a una celda cúbica [véase la Figura 1.6 (a)], así como el parámetro de red a (los valores pueden observarse en la Figura 4.2). También, se observó la

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

36

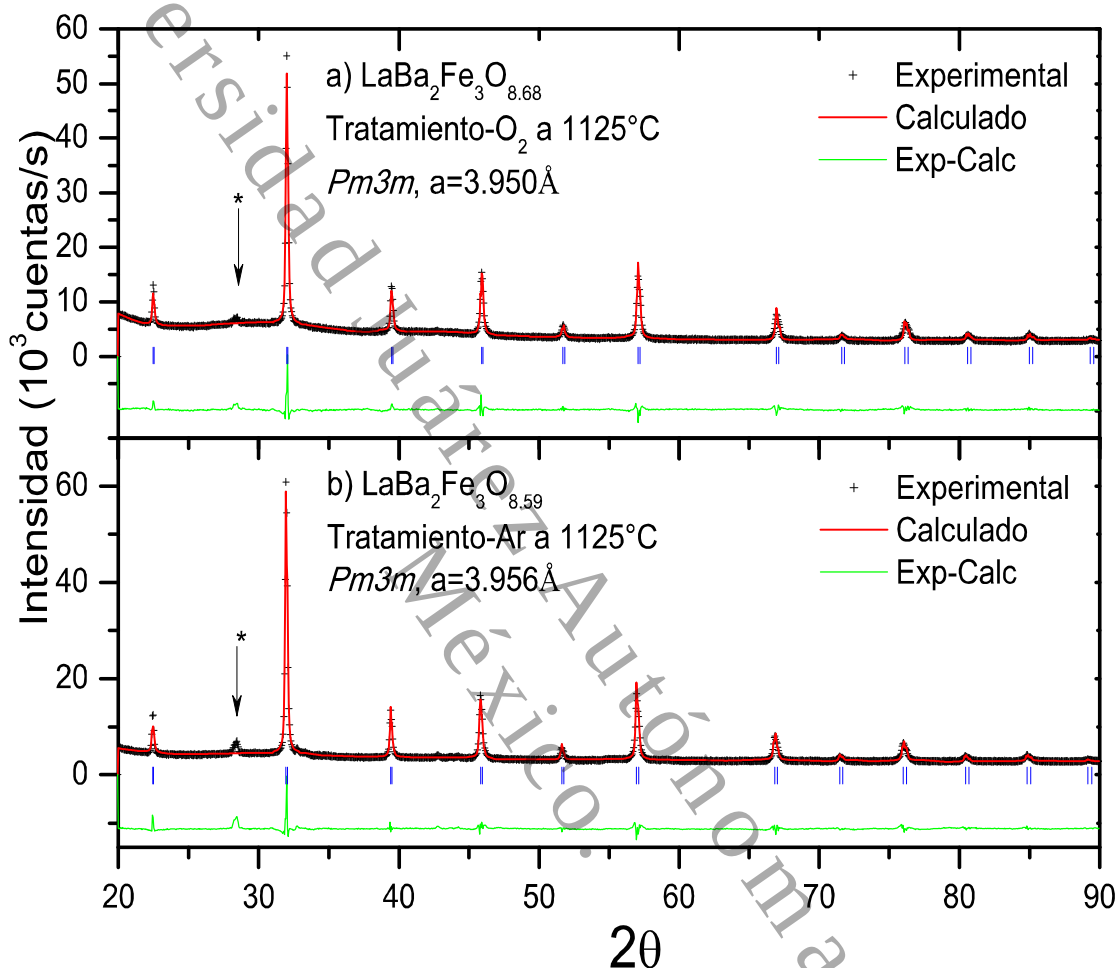


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X para las perovskitas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ tratadas en atmósferas de: a) O_2 y b) Ar a 1125°C . En ambos casos, el refinamiento de Rietveld (línea sólida) indica que, la celda unitaria es cúbica con grupo espacial $Pm3m$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

37

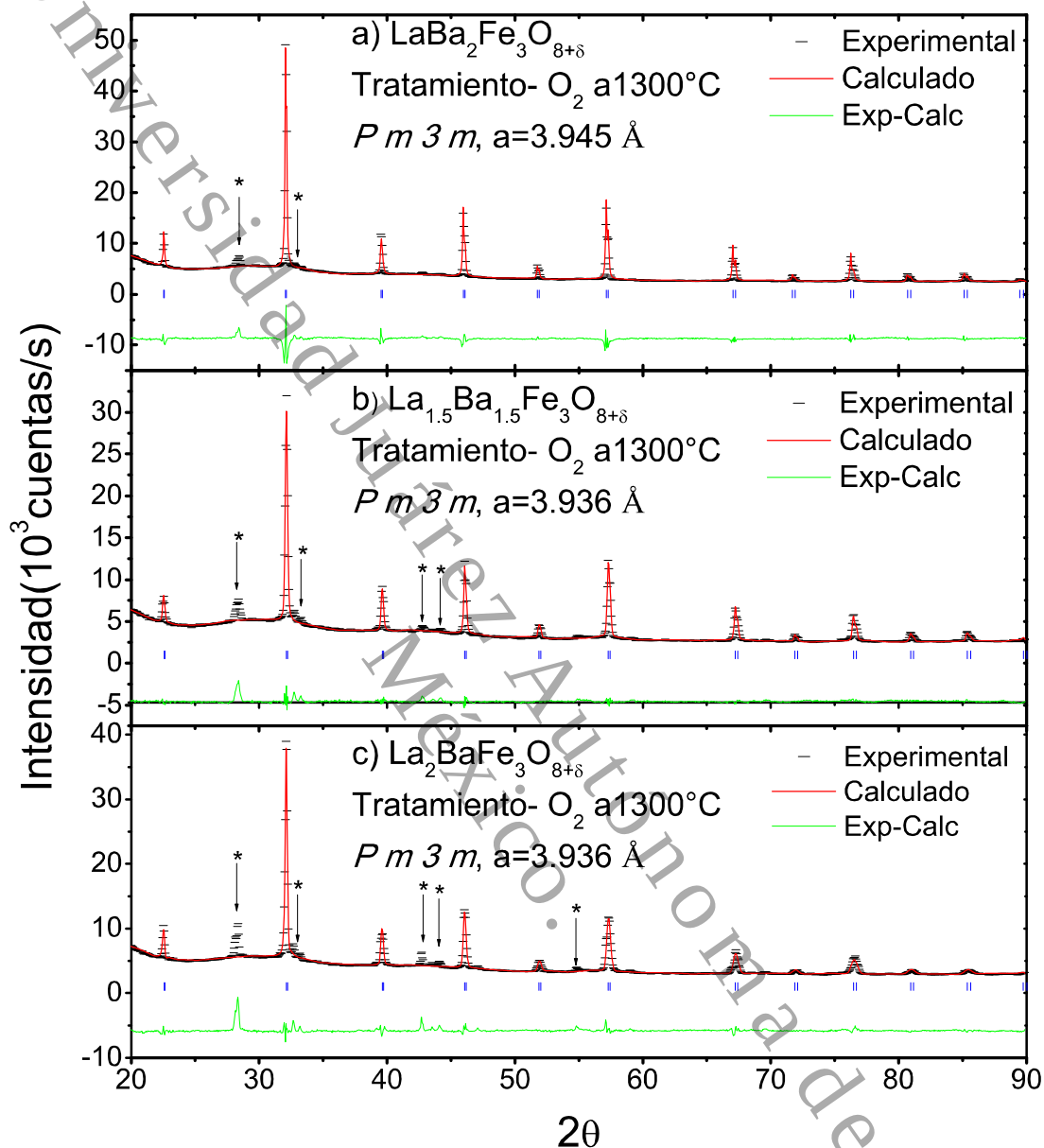


Figura 4.2: Refinamiento de Rietveld para las perovskitas cúbicas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sintetizadas en atmósfera de O_2 a 1300°C , a) $x=2/3$, b) $x=1/2$, c) $x=1/3$ (el símbolo * indica las reflexiones de Bragg de una impureza que no fue identificada).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

38

presencia de una impureza adicional (sus señales intensas están denotadas por las flechas verticales). Note que, al aumentar la concentración de La, la impureza también incrementa. Los principales resultados y factores del refinamiento de Rietveld se presentan en la Tabla 4.2.

En general, todas las muestras sintetizadas presentan un arreglo cúbico tipo perovskita (grupo espacial Pm3m), se asume el desorden reportado por otros autores [el ión de La ó Ba puede estar en la posición (1/2, 1/2, 1/2)]. El valor de a será empleado para determinar el contenido de oxígeno presente en las muestras, puesto que existen estudios que demuestran una relación entre estos dos factores. El procedimiento para ello se presenta a continuación.

4.2.1. Determinación de la concentración de Oxígeno

Estudios previos de los sistemas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$ fueron realizados en la década de los 90's donde se determinó el comportamiento del parámetro de red en función de la concentración de oxígeno [16, 18, 19]. Esta información fue empleada para determinar, por interpolación, la cantidad de oxígeno presente en nuestras muestras base Fe. Los gráficos adaptados se presentan a continuación (véase Figura 4.3 y 4.4):

El análisis de los datos reportados permitió valorar el contenido de oxígeno en la red cristalina de las muestras sintetizadas, los resultados obtenidos se representan en la Figura 4.5. Puede observarse una tendencia de disminución del parámetro de red al incrementar la presencia de oxígeno en los sistemas $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$, es decir que, la presencia de oxígeno actúa como una presión química positiva: el anión O^{2-} atrae los iones positivos circundantes más fuerte que las vacancias creadas por su ausencia. Sin embargo, en los sistemas $La_{1.5}Ba_{1.5}Fe_3O_{8.86}$ y $La_2BaFe_3O_{9.18}$ aunque la cantidad de O^{2-} difiere considerablemente, el parámetro de red a no varía, esto asociado a la distribución de La^{3+} y Ba^{2+} y sus radios iónicos efectivos. Para todas los sistemas férricos bajo estudio, se considera que el oxígeno no estequiométrico influye en la concentración de Fe^{3+} y Fe^{4+} , esto implica que tanto el comportamiento magnético como el electrónico son igualmente afectados. Con los parámetros de red determinados al igual que la concentración de oxígeno se procedió a la valoración de Fe^{4+} presente en las muestras obtenidas.

4.2.2. Determinación de la concentración de Fe^{4+}

De modo similar a lo realizado en la sección anterior para determinar el contenido de oxígeno, ahora se procede a calcular la valencia de los iones de Fe usando la

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

39

Tabla 4.2: Parámetros finales del refinamiento de Rietveld para los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ obtenidos con el software FullProf Suite.

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$					
x	1/3	1/2	2/3	2/3	2/3
Atm.	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	Ar
T _{sint} (°C)	1300	1300	1300	1125	1125
a (Å)	3.9367(1)	3.9365(1)	3.9453(1)	3.9504(1)	3.9563(1)
Posición atómica					
La	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Ba	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)
Fe	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
O	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)
Número de ocupación					
La	0.014	0.010	0.007	0.007	0.007
Ba	0.007	0.010	0.014	0.014	0.014
Fe	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
O	0.058	0.062	0.062	0.062	0.061
Coeficiente térmico					
La	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Ba	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Fe	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
O	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
χ^2	7.77	4.04	17.50	14.40	22.80
R _p	2.98	2.49	4.28	3.92	5.26
R _{wp}	4.33	3.29	6.76	5.72	6.90
R _{exp}	1.55	1.64	1.62	1.51	1.45
R _F	10.50	8.23	18.40	12.80	7.39
R _B	11.20	9.13	15.10	7.01	5.90
% de imp.	7.39	5.23	0.73	5.64	8.39

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

40

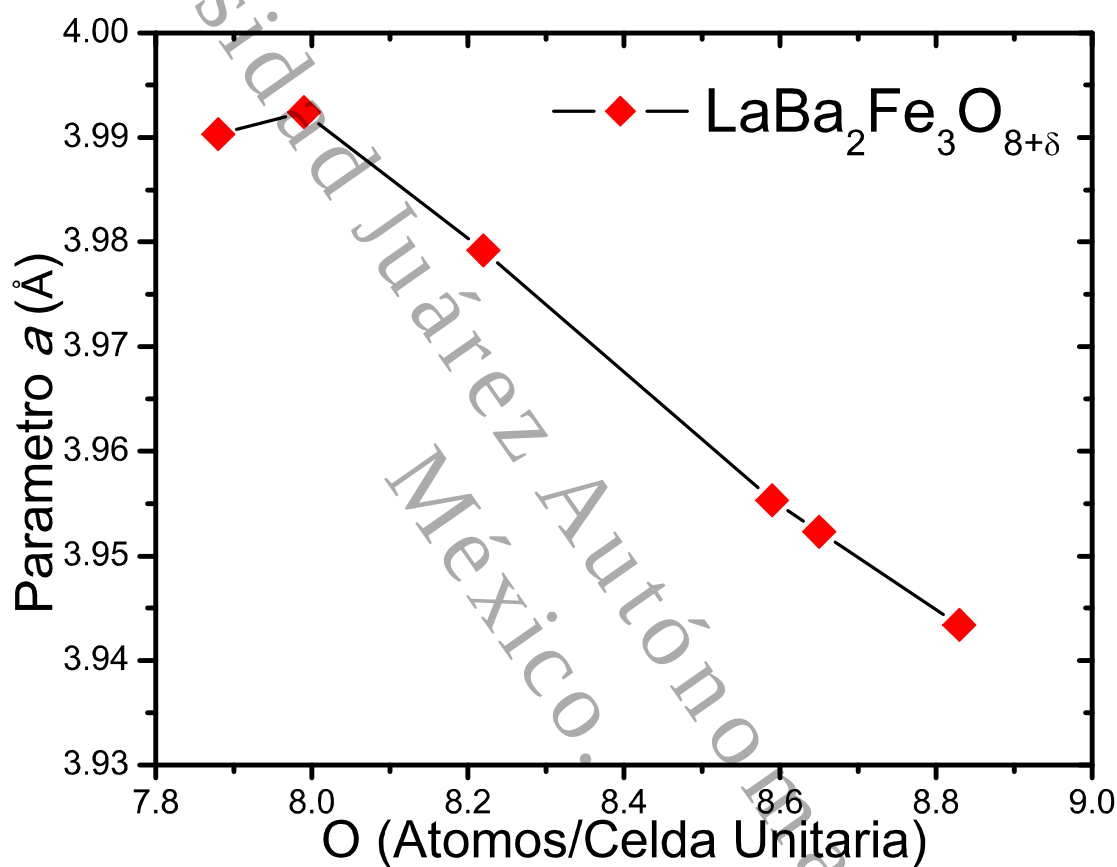


Figura 4.3: Adaptación de los valores reportados para el comportamiento del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [16].

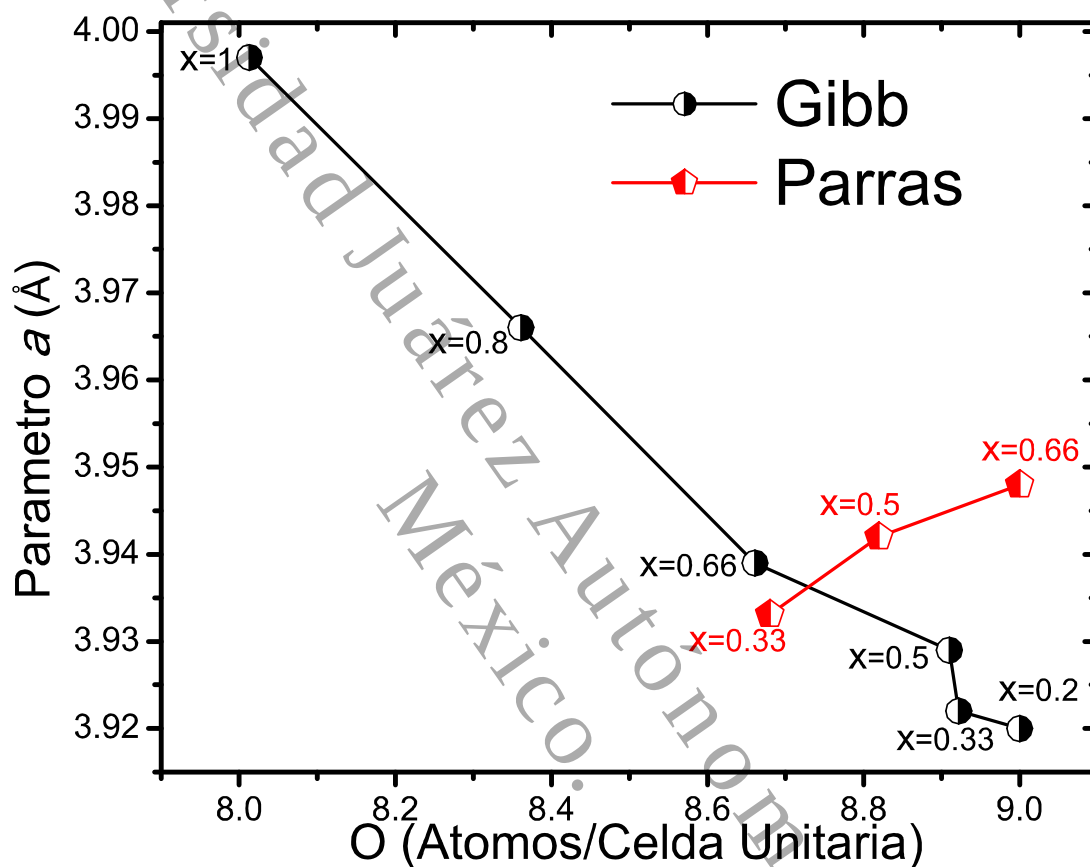


Figura 4.4: Adaptación de los valores reportados para el comportamiento del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno de los sistemas $(La_{1-x}Ba_x)_3Fe_3O_{8+\delta}$, donde x es la concentración de Ba [18, 19].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

42

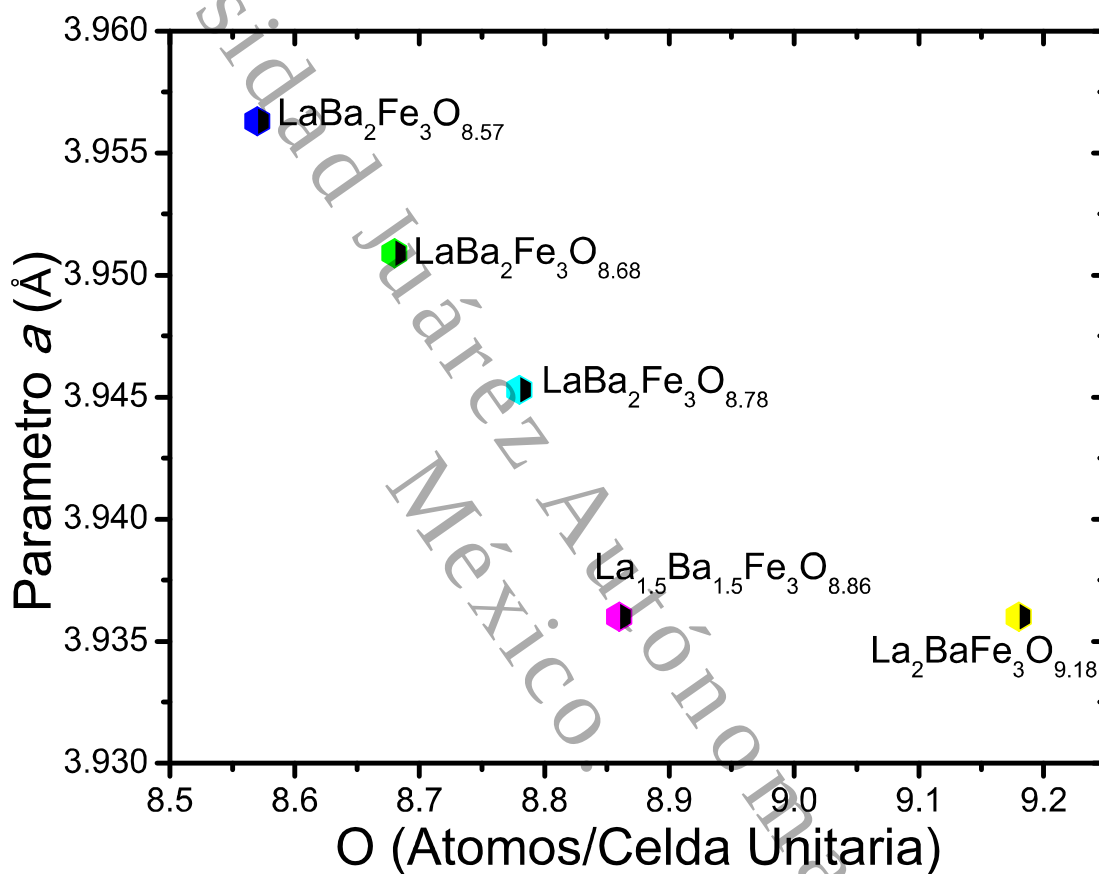


Figura 4.5: Representación del parámetro de red a en función de la concentración de oxígeno en los sistemas cerámicos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

43

composición nominal y su contenido de oxígeno. Se ha reportado que la condición para el balance de cargas del Fe depende de la suma de iones Fe^{3+} y Fe^{4+} [22]. Bajo este enfoque, la concentración de Fe^{4+} debe obedecer las siguientes relaciones:

Balance de cargas para $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 2/3$

$$(\text{La}^{3+}\text{Ba}_2^{2+}) (\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_y^{4+})_3 \text{O}_{8+1.5y}^{2-} \quad (4.1)$$

Balance de cargas para $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 1/2$

$$(\text{La}_{1.5}^{3+}\text{Ba}_{1.5}^{2+}) (\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_y^{4+})_3 \text{O}_{8.25+1.5y}^{2-} \quad (4.2)$$

Balance de cargas para $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, $x = 1/3$

$$(\text{La}_2^{3+}\text{Ba}^{2+}) (\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_y^{4+})_3 \text{O}_{8.5+1.5y}^{2-} \quad (4.3)$$

Empleando el conjunto de ecuaciones anteriores se obtuvieron los valores plasmados en la Figura 4.6, en la que claramente se observa que, al aumentar el contenido de oxígeno aumenta la concentración de Fe^{4+} . Cabe resaltar que, aunque el radio iónico efectivo de Fe^{4+} es mayor que el de Fe^{3+} [24], la atracción entre el oxígeno y los demás iones positivos es mucho más fuerte: en consecuencia, habría una muy baja relación de reducción de la dimensión de la celda debido a estas dos influencias opuestas (un incremento debido al tamaño del ión Fe^{4+} y una disminución debida al O^{2-}).

Con la caracterización estructural realizada, se procedió a la caracterización electrónica midiendo curvas de resistividad. Las curvas antes mencionadas y su análisis se presentan a continuación.

4.3. Comportamiento resistivo

Aplicando la técnica de 4 puntas se realizaron medidas de resistividad en el rango $77 < T < 300$ K. Los datos experimentales para los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ se describen a continuación.

En las Figuras 4.7. y 4.8 puede observarse el comportamiento resistivo de las perovskitas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta = 0.57$ y 0.68). En la Figura 4.7 se observa que, primero, la resistividad de la muestra con mayor contenido de O es menor y segundo, que cuando la temperatura decrece hasta el punto de nitrógeno líquido, la resistividad aumenta exponencialmente llegando al orden de $\sim 10^6 \Omega$ en ambas muestras, saliendo de la capacidad de medida de nuestro instrumento (lo que sugiere que el material es fuertemente aislante). En las Figuras 4.7 y 4.8 puede observarse claramente una anomalía en ambas curvas, la temperatura a la cual se presenta tal anomalía (indicada

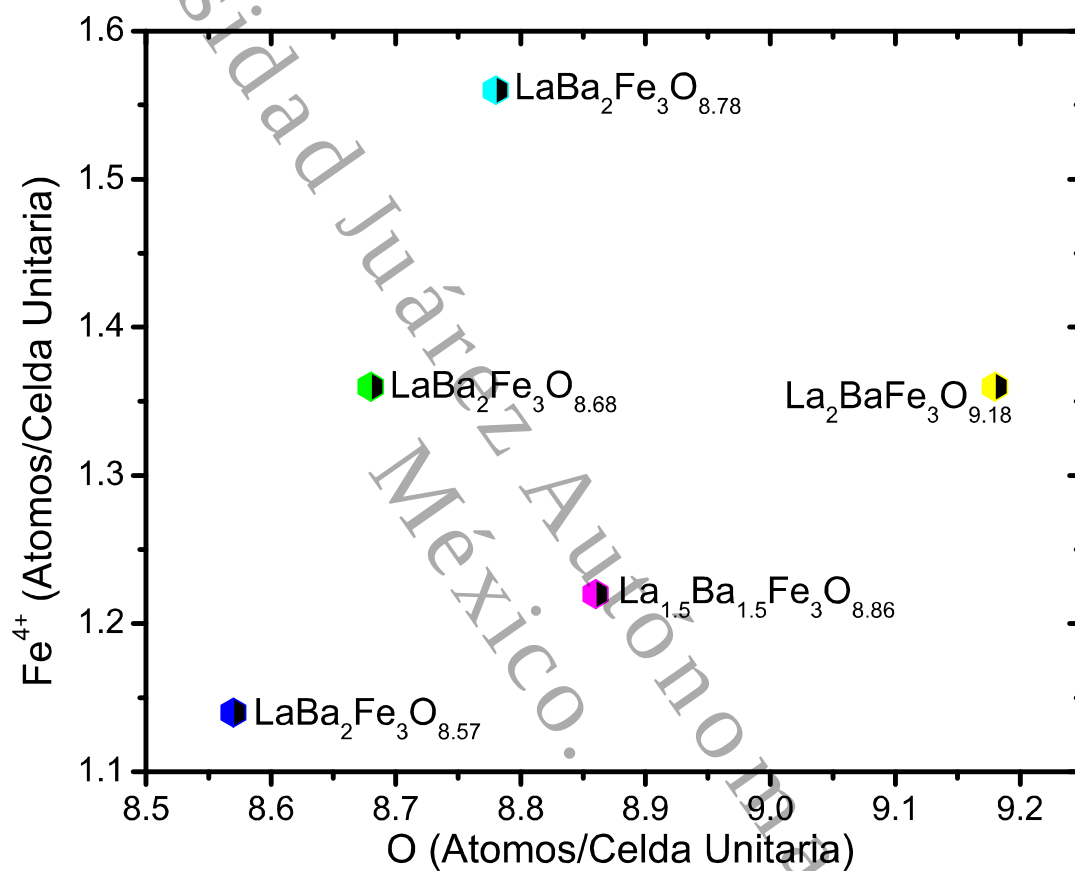


Figura 4.6: Concentración de Fe^{4+} en las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

45

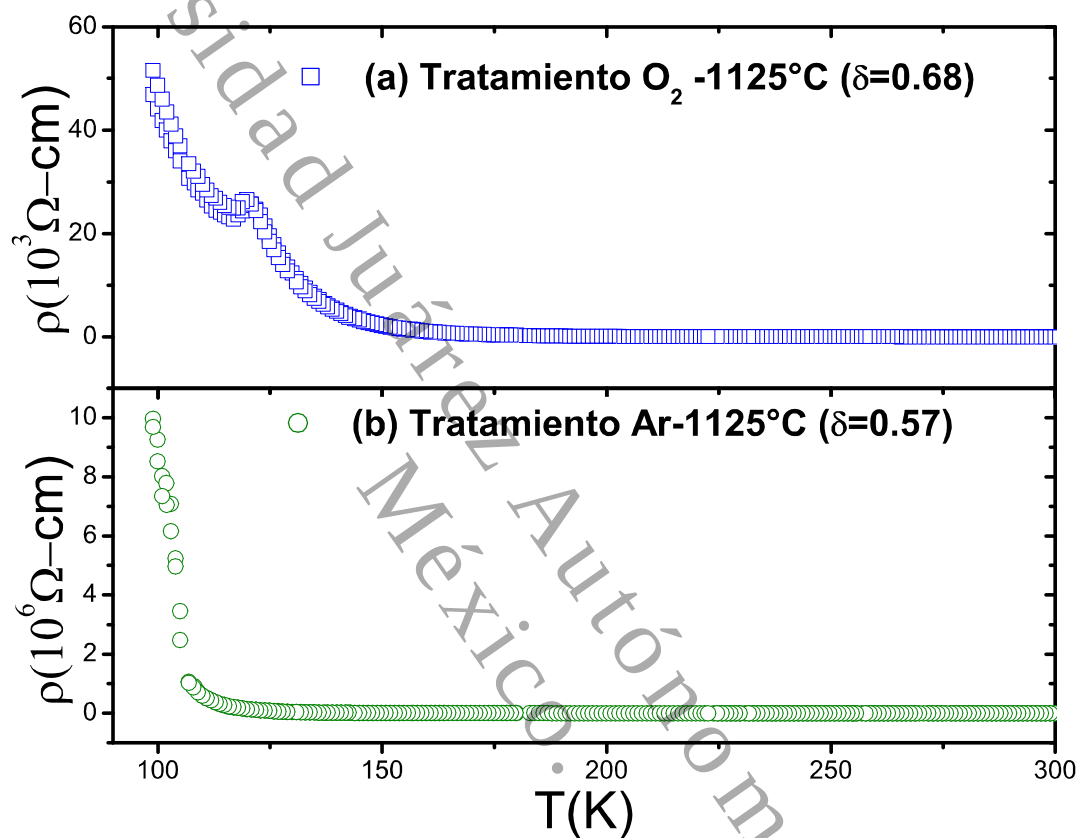


Figura 4.7: Curvas de resistividad de : a) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y b) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ muestras tratadas a 1125°C en O_2 y Ar respectivamente. Note la diferencia en el orden de magnitud.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

46

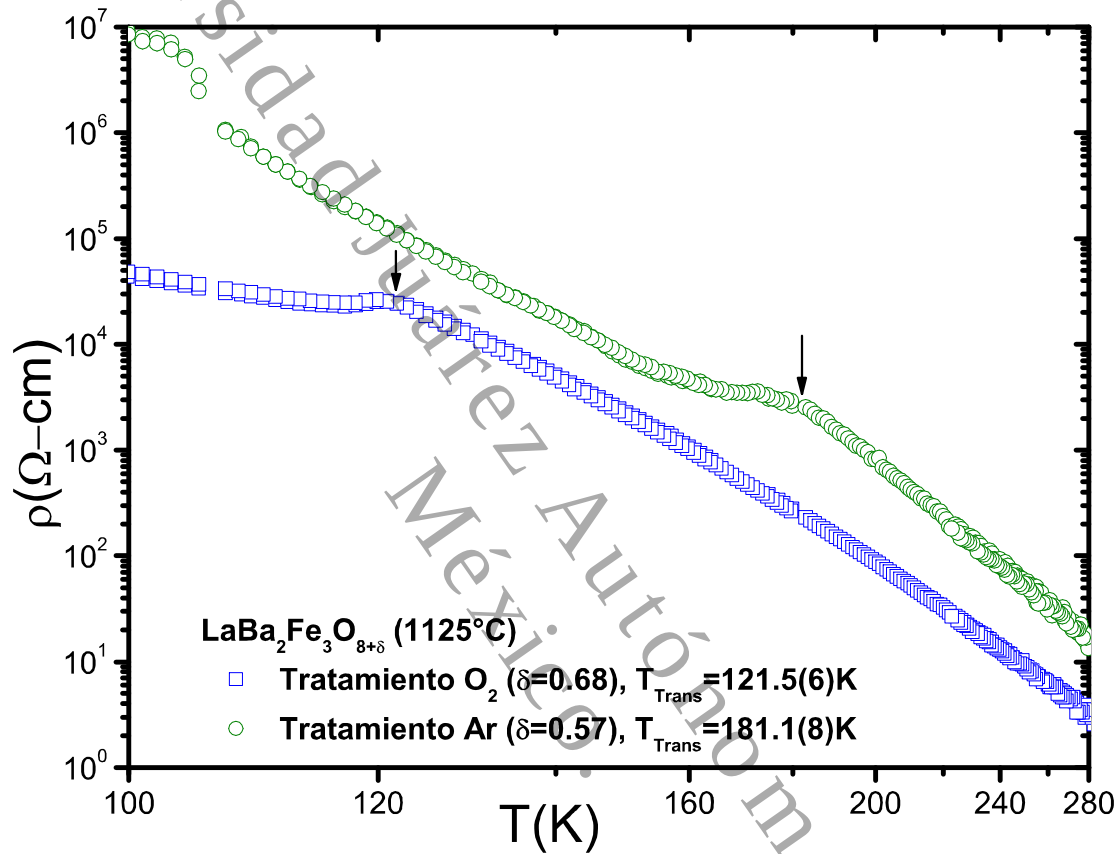


Figura 4.8: ρ vs T , donde la resistividad esta dada en $\log_{10}$ y la temperatura en una escala recíproca, para LaBa₂Fe₃O_{8+δ}, $\delta = 0.68$ y 0.57 . Una anomalía se aprecia en cada una de ellas (las temperaturas correspondientes se indican con una flecha).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

47

con una flecha vertical) se ve afectada por la cantidad de oxígeno, es menor en la muestra sintetizada con flujo de O_2 . Se asume que la anomalía corresponde a una transición electrónica o estructural, pero no magnética, debido a que las curvas de magnetización no muestran transición alguna (véase Figuras 4.18 y 4.19). Esta aseveración, se confirma con la curva de calor específico del compuesto $LaBa_2Fe_3O_{8.68}$ (ver Figura 4.23).

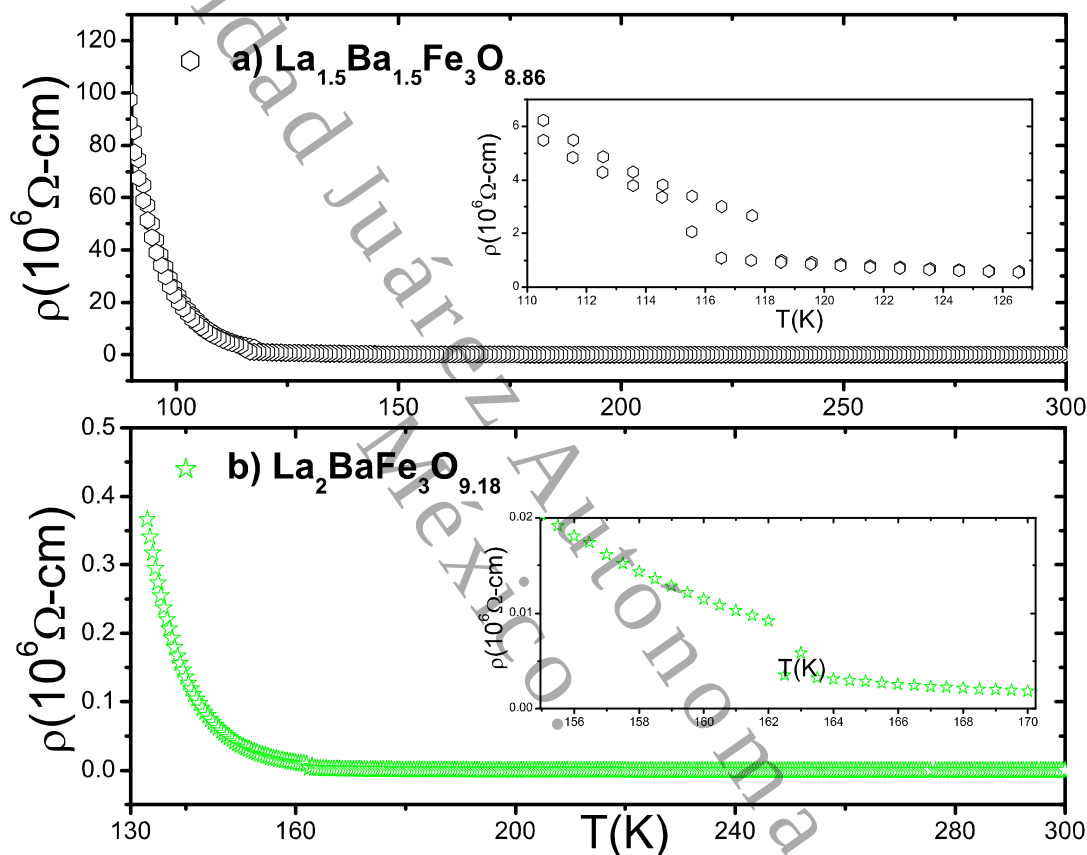


Figura 4.9: Curvas de resistividad para: a) $La_{1.5}Ba_{1.5}Fe_3O_{8.86}$ y b) $La_2BaFe_3O_{9.18}$, sintetizadas en O_2 a $1300^\circ C$.

Las curvas de resistividad en función de la temperatura para las muestras $La_{1.5}Ba_{1.5}Fe_3O_{8.86}$ y $La_2BaFe_3O_{9.18}$ sintetizadas a $1300^\circ C$ en flujo de O_2 , se presentan en las Figuras 4.9 y 4.10: estas exhiben un comportamiento similar al descrito para las ferritas $LaBa_2Fe_3O_{8+\delta}$, es decir, la resistividad aumenta conforme disminuye la temperatura. En el caso de $La_2BaFe_3O_{9.18}$ se observa una fuerte variación en la resolución del

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

48

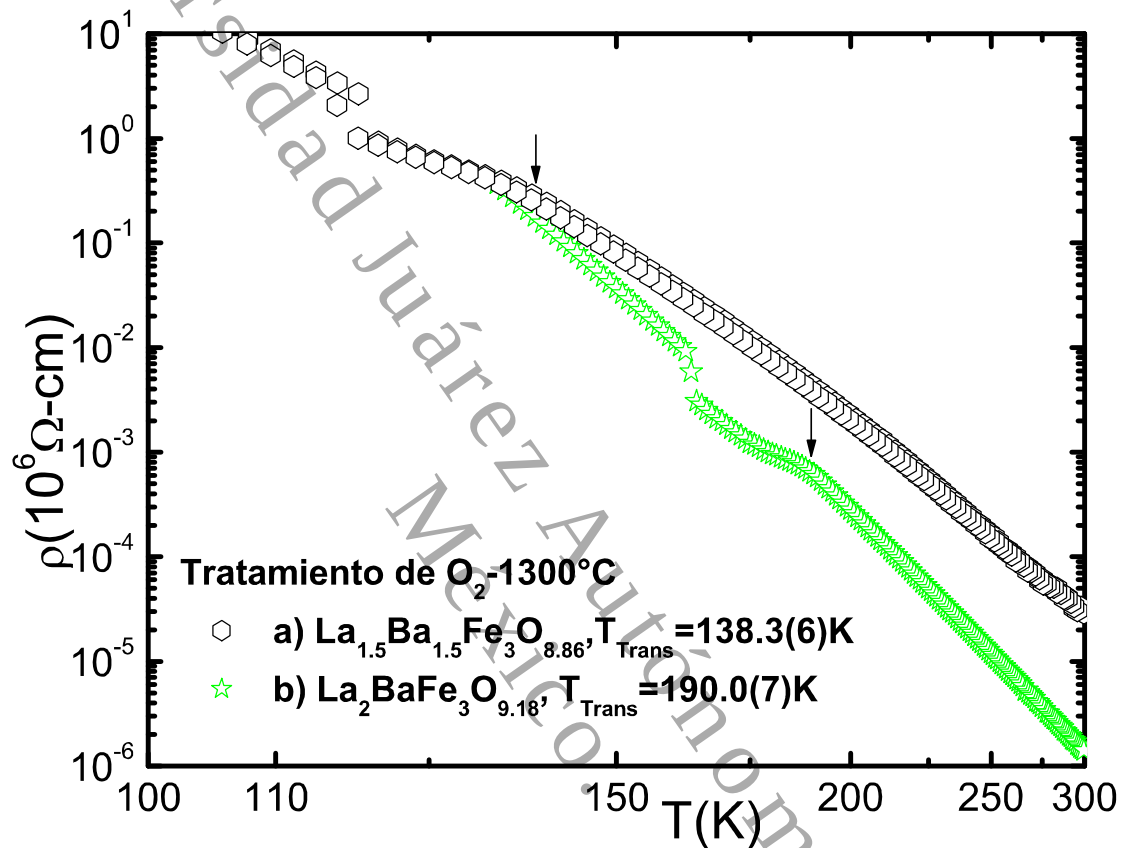


Figura 4.10: ρ vs T , donde la resistividad esta dada en $\log_{10}$ y la temperatura en una escala recíproca, para: a) La_{1.5}Ba_{1.5}Fe₃O_{8.86} y b) La₂BaFe₃O_{9.18}, donde para ambas curvas se aprecia una anomalía (las temperaturas correspondientes se indican con una flecha).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

49

gráfico por debajo de los 130 K.

Es evidente que para todas las mediciones, especialmente en las Figuras 4.7 y 4.8, un efecto del contenido de oxígeno se manifiesta en la magnitud de la resistividad, donde al aumentar la concentración de O la magnitud de ρ disminuye. Este efecto implica que, el exceso de oxígeno en la muestra permite una mayor conducción electrónica en el interior del material. Como consecuencia, este comportamiento puede asociarse con la cantidad de Fe^{4+} presente en la muestras, que fue anteriormente determinado. De acuerdo con lo anterior, el aumento de O causa un incremento del ión Fe^{4+} , induciendo una disminución en el parámetro a asociado a la red, favoreciendo un incremento en el transporte electrónico.

Todas las evidencias experimentales sugieren que las muestras presentan una conducción activada térmicamente (TAC: Thermally Activated Conduction), la cual puede estar relacionada ya sea con un comportamiento de un semiconductor tipo Arrhenius o al modelo de salto de rango variable (VRH: Variable Range Hopping) de Mott. La diferencia entre estos dos modelos son los siguientes: el primer mecanismo asume una estructura cristalina bien definida y la presencia de un band gap (brecha de banda) definido: el transporte electrónico es afectado por la excitación de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por otro lado, el modelo VRH de Mott generalmente es aplicado a un sistema donde los estados electrónicos están localizados debido al desorden aleatorio y la conducción electrónica es efectuada por tunelaje desde un estado localizado a otro, separados tanto en energía como en espacio. Se espera que los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ por su distribución La/Ba y vacancias de oxígeno así como por la presencia de Fe^{3+} y Fe^{4+} [21, 41, 42], se ajusten al modelo VRH (mejor que al modelo Arrhenius) que sería el más adecuado. De acuerdo con lo anterior, el análisis de las curvas obtenidas experimentalmente se llevó a cabo empleando los dos modelos: el modelo de un semiconductor y el modelo VRH de Mott. El ajuste de las curvas realizado con el modelo de un semiconductor (tipo Arrhenius) se visualiza en las Figuras 4.11 y 4.12.

En la Figura 4.11 se muestra el ajuste de la sección lineal de cada una de las curvas basadas en el análisis de Arrhenius. Se obtuvo el Δ de energía característico de cada compuesto, siendo el de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ menor que el de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$. Esto infiere que, el oxígeno no estequiométrico favorece el movimiento electrónico dentro del material. Siguiendo bajo la misma línea de análisis tipo Arrhenius, la Figura 4.12 muestra el ajuste bajo el modelo antes dicho así como los deltas de energía obtenidos. Se ha observado que estos valores no muestran una disminución con el contenido de O en el caso de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$; es muy probable que esto se deba al factor de la estequiometría de $\text{La}^{3+}:\text{Ba}^{2+}$ que no es la misma para ambas muestras. En este enfoque, Δ incrementa al aumentar la concentración de La^{3+} . Continuando

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

50

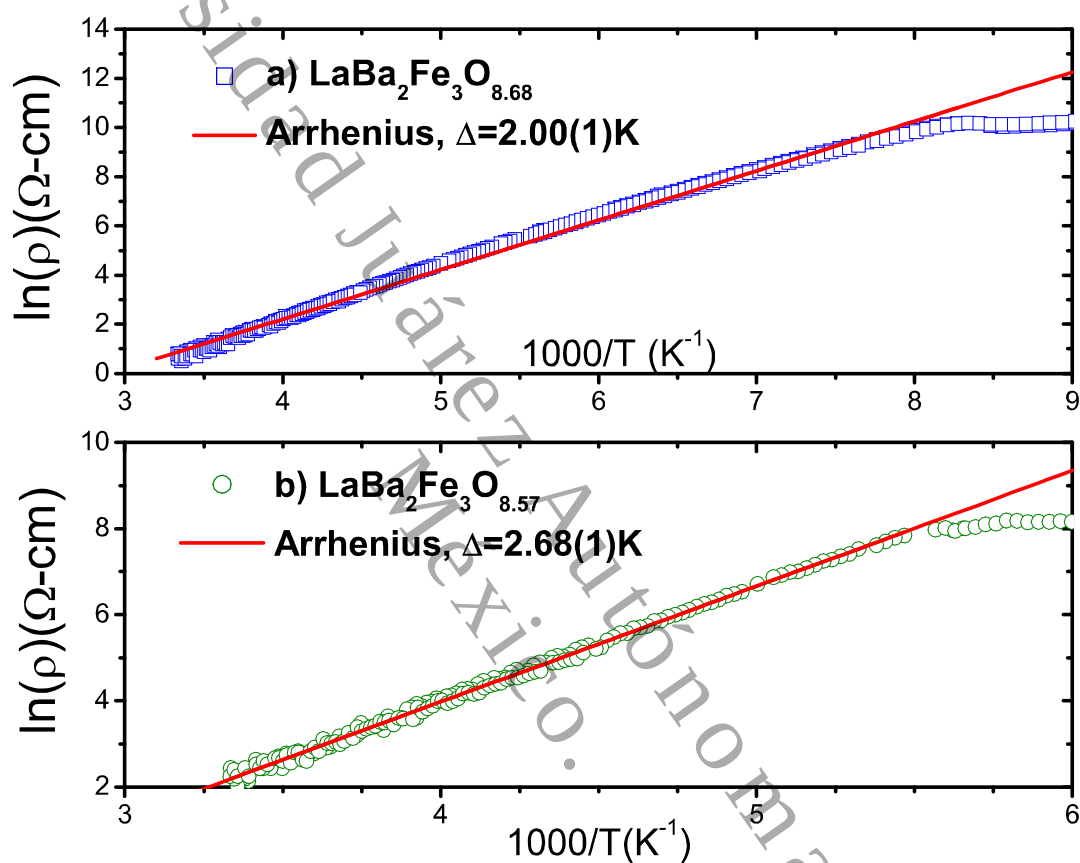


Figura 4.11: Análisis de ρ vs T por el modelo de un semiconductor tipo Arrhenius: a) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ con $\Delta = 2.00(1)\text{ K}$ y b) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ con $\Delta = 2.68(1)\text{ K}$.

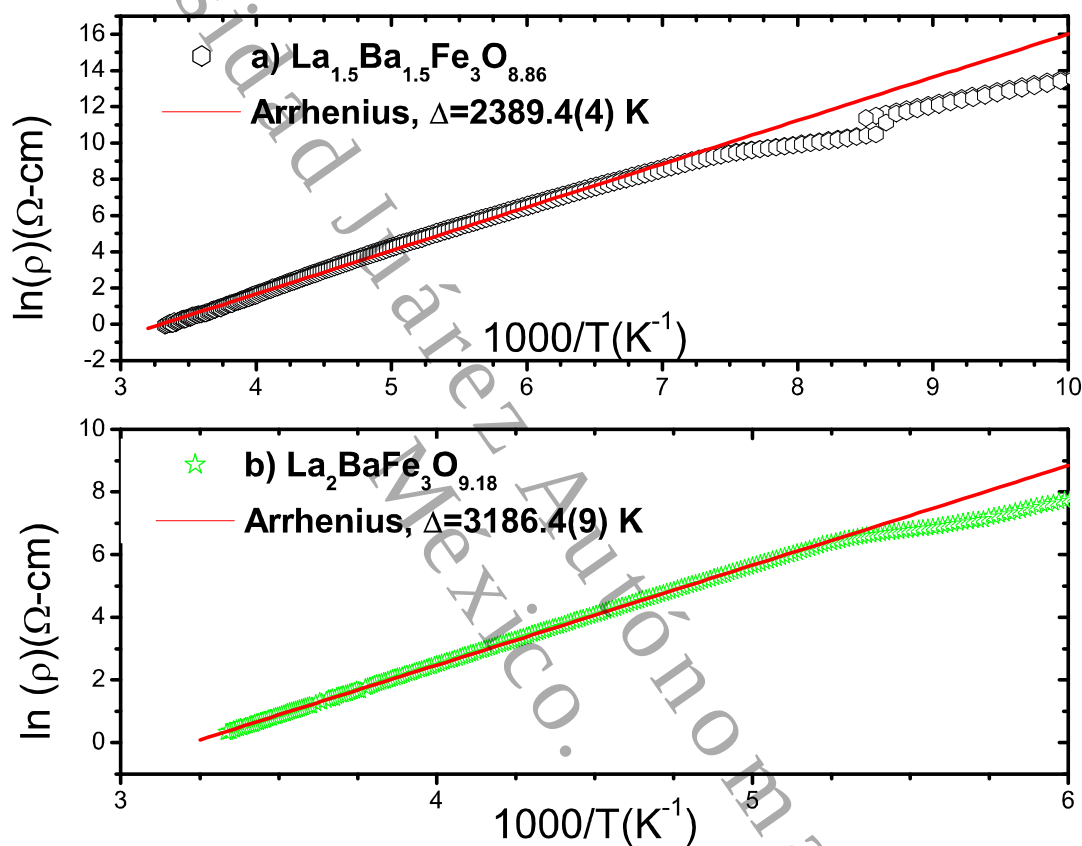


Figura 4.12: Análisis de ρ vs T por el modelo de un semiconductor tipo Arrhenius: a) $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ con $\Delta = 2389.4(4) \text{ K}$ y b) $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$ con $\Delta = 3186.4(9) \text{ K}$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

52

con el análisis de la resistividad, los ajustes y datos obtenidos usando el modelo VRH de Mott se muestran en los gráficos siguientes.

Una revisión detallada en las Figuras 4.13 y 4.14 indica que las resistividades están mucho mejor descritas por un proceso VRH que por uno de tipo Arrhenius, esquematizado en las Figuras 4.11 y 4.12. Esto no es sorpresa puesto que como se mencionó anteriormente la presencia de desorden estructural y divalencia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ en estas muestras favorece la descripción en términos del proceso VRH de Mott.

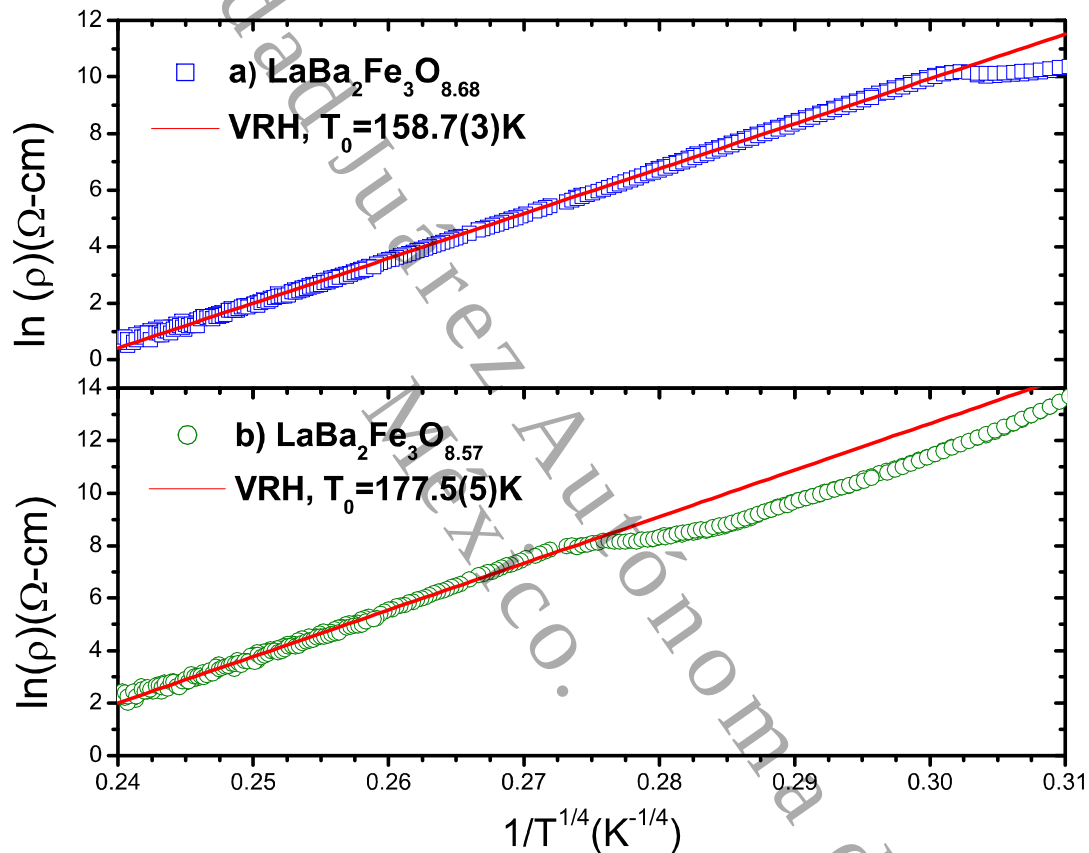


Figura 4.13: El ajuste por el modelo VRH de Mott de las perovskitas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $\delta = 0.68$ y $R^2=0.9992$, b) $\delta = 0.57$ y $R^2=0.9938$.

La teoría de Mott permite estimar la temperatura característica del material (T_0) que esta relacionada con tres factores, (i) una densidad de estados de estados localizados dentro de las cercanías al nivel de Fermi, $\overline{N(E_F)}$, (ii) una distancia de salto promedio $\overline{R_{ij}}$ representando la separación entre los estados localizados y finalmente

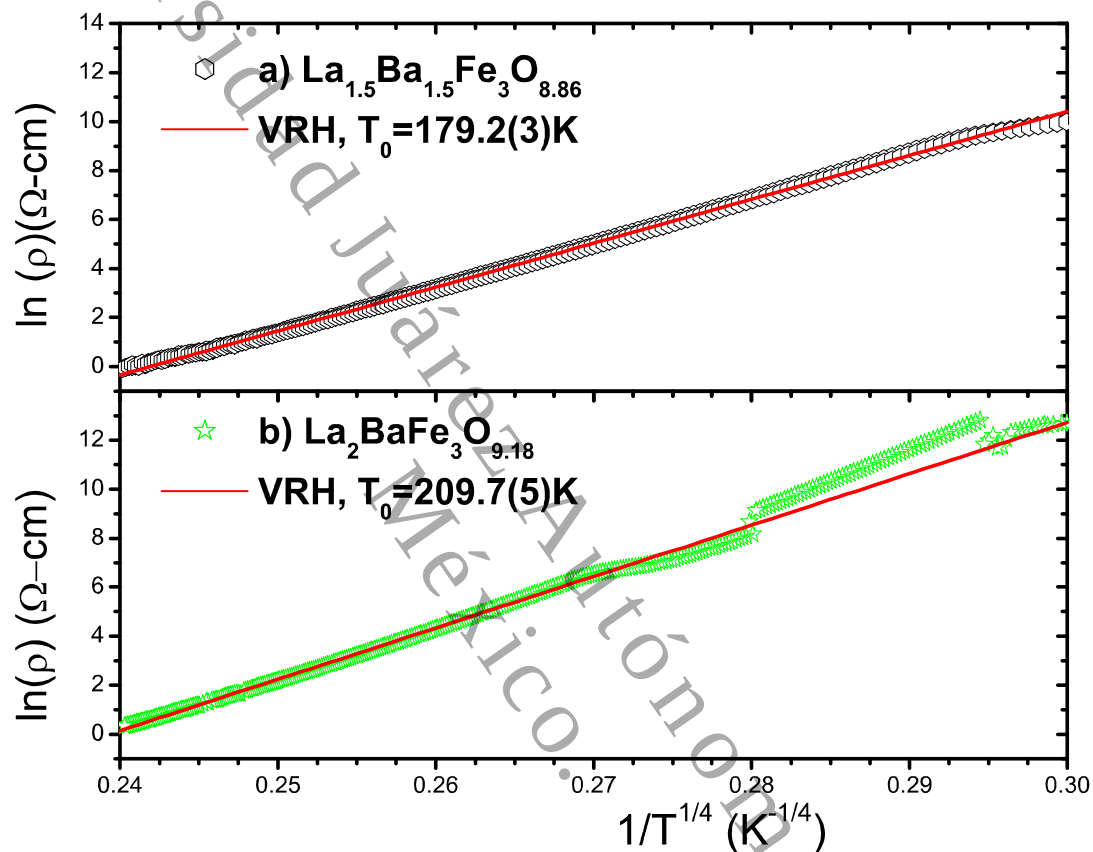


Figura 4.14: Ajuste por el modelo VRH de Mott de ρ vs T de los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ tratados en O_2 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$: a) $x = 1/2$ con $R^2=0.9987$ y b) $x = 1/3$ con $R^2=0.9989$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

54

(iii) una energía de activación promedio $\overline{E_{ij}}$. La suposición básica de Mott es que $N(E_F) \approx 1 / (\overline{E_{ij}} \cdot R_{ij}^3)$. La Tabla 4.3 da el valor de T_0 obtenido del ajuste de Mott para cada muestra: es evidente que la menor T_0 se encuentra para la muestra con menor contenido de La^{3+} y más Fe^{4+} , lo cual significa que altas cantidades de Fe^{4+} proveen una mayor probabilidad de salto mientras que la menor concentración de La^{3+} conduce a un desorden menor y con ello a menos estados localizados.

4.3.1. Observaciones sobre la estructura electrónica de las ferritas base Fe asumiendo no desorden

Aunque los argumentos mencionados conciernen al modelo VRH donde supone que los estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi están localizados, es interesante concebir como un argumento complementario el caso donde no hay localización inducida por desorden. Tal propuesta es motivada por estudios de principios sobre materiales similares a $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Estos estudios indican que los orbitales $3d$ del Fe y los $2p$ del O tienen una fuerte hibridación afectando los estados cercanos al nivel de Fermi. Esta hibridación ha sido atribuida a la transferencia de carga Fe-O-Fe y como consecuencia, la estabilidad del estado AFM y la asociación de un ancho de banda finito al nivel de Fermi [43]. En este sentido, puede observarse en las Figuras 4.11 y 4.13 que la resistividad presenta una disminución al aumentar el O. Esto implica que la interacción orbital Fe-O-Fe es mayor en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ que en $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$. Por otro lado, en las Figuras 4.12 y 4.14 se visualiza el comportamiento resistivo para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 1/2$ y $1/3$. En estos compuestos, al aumentar el contenido de oxígeno y de La^{3+} disminuye la resistividad. Es decir, al aumentar el porcentaje de La^{3+} la hibridación de orbitales generada por los iones de Fe decrece. El decaimiento de la interacción orbital Fe-O-Fe, puede deberse a que más electrones se encuentran localizados en un estado enlazante con los otros iones presentes. El mismo comportamiento se observa si se analizan mediante la presencia de Fe^{4+} , es decir, la resistividad disminuye al incrementar el porcentaje de Fe^{4+} .

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

Un análisis de las curvas de magnetización permite determinar el carácter magnético del compuesto. Para ello, se llevaron a cabo mediciones de magnetización DC en el equipo PPMS (ver Capítulo 3). Las curvas isotérmicas $M(H)$ se pueden observar en la Figura 4.15, mientras que las curvas $M(T)$ a campo constante ($H = 10$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

55

Tabla 4.3: Valores obtenidos de los modelos: VRH de Mott y de un semiconductor tipo Arrhenius aplicados a las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Compuesto	T_{sint} (°C)	Atm.	Fe^{4+} (%)	Δ (K)	T_0 (K)	R_{Sem}^2	R_{VRH}^2
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$	1125	Ar	38	2.68(1)	177.5(5)	0.9966	0.9938
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$	1125	O ₂	44	2.00(1)	158.7(3)	0.9954	0.9992
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$	1300	O ₂	40.66	2389.4(4)	179.2(3)	0.9968	0.9986
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$	1300	O ₂	45.33	3186.4(9)	209.7(5)	0.9998	0.9989

kOe) se muestran en la Figura 4.17.

En un primer acercamiento, las curvas isotérmicas $M(H)$ de la Figura 4.15 alcanzan valores muy pequeños y algunas de estas curvas muestran histéresis (en comparación con el magnitud de la misma curva): por otro lado, la histéresis no es relativamente fuerte para (a), (c) y (d) de la Figura 4.15, pero es más débil para (b), en contraste, en (e) es relativamente más fuerte aunque la magnitud de esta curva $M(H)$ es la más pequeña de todas. En general, la histéresis en las curvas $M(H)$ es indicativa de campo coercitivo y efectos de magnetización remanente. Como los efectos de histéresis no son fuertes en estas muestras, no vamos a discutir más a fondo.

Por otra parte, la observación más importante para estas isothermas $M(H)$ es que el valor observado es muy pequeño. Para obtener una comparación más significativa se hace la extrapolación $1/H \rightarrow 0$ (el campo aplicado $H \rightarrow \infty$) la cual permite determinar el momento magnético de saturación (μ_{sat}). Este valor puede observarse en la Figura 4.16 para todas las perovskitas sintetizadas. Si se observa detalladamente las perovskitas $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sintetizadas a 1125 °C [(a) en Ar y (b) en O₂] presentan un incremento del μ_{sat} al aumentar el porcentaje de O. Sin embargo, para los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ sintetizados a 1300 °C [(c), (d) y (f)] existe una disminución del μ_{sat} tanto al aumentar el oxígeno como la relación $\text{La}^{3+}:\text{Ba}^{2+}$.

La variación antes mencionada del μ_{sat} puede estar relacionada con dos mecanismos diferentes: (i) la fuerza del acoplamiento AFM subyacente está fuertemente reforzada de tal manera que, la magnetización neta se reduce considerablemente: lograr que los momentos individuales se alcancen sólo mediante la aplicación de un campo magnético muy fuerte. (ii) Los momentos individuales han sido modificados por el efecto de dopaje con oxígeno. Para indicar correctamente cuál mecanismo se encuentra en operación, hay que llevar a cabo difracción de neutrones o mediciones de espectroscopia Mössbauer (ambas medidas están en planes inmediatos). Por el momento se debe confiar en las mediciones termodinámicas llevadas a cabo en este

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

56

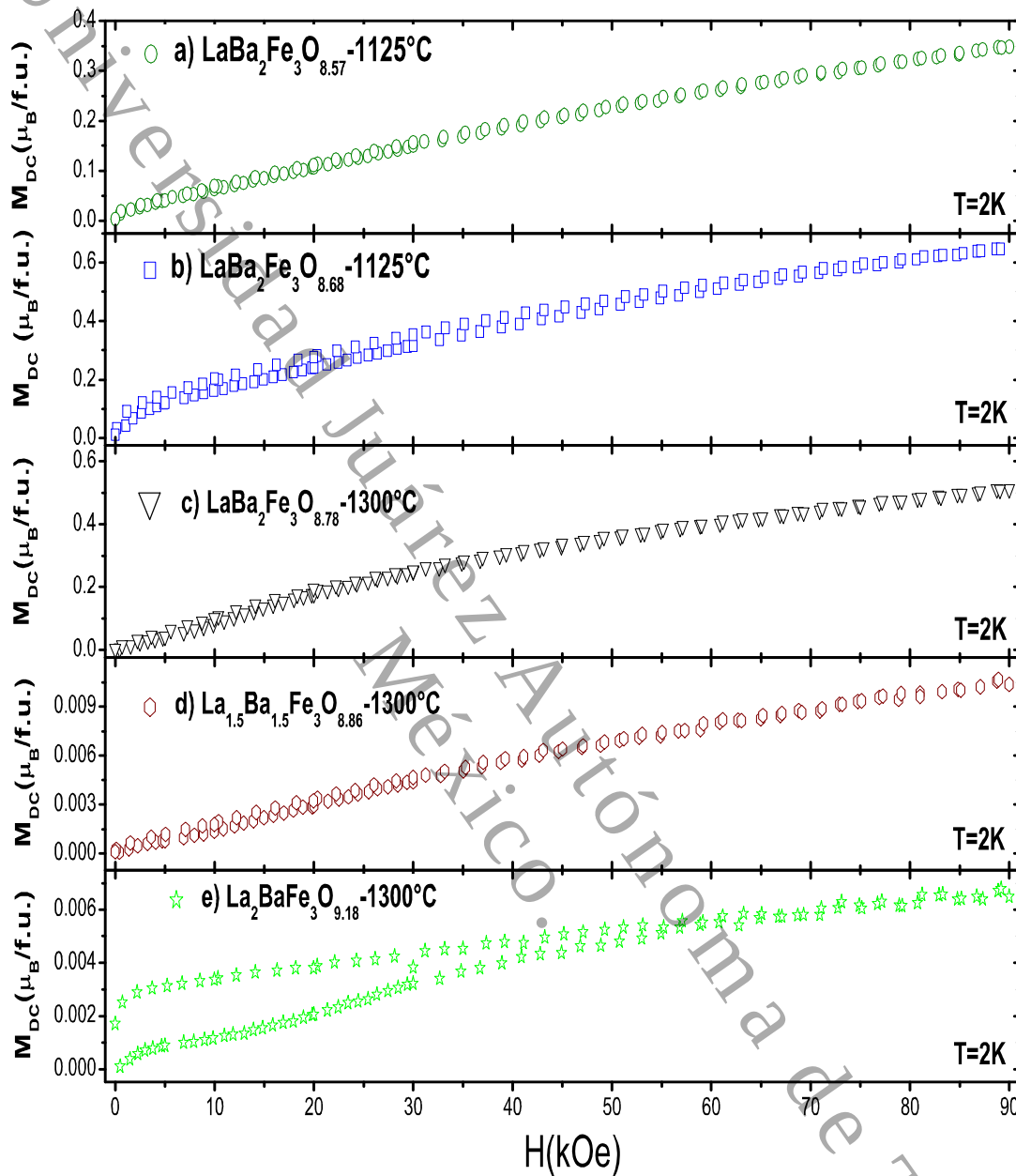


Figura 4.15: Curvas de magnetización alrededor de 2K para: a) $x = 2/3$ con $\delta = 0.57$ y b) $x = 2/3$ con $\delta = 0.68$, muestras sintetizadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x = 2/3$ con $\delta = 0.78$, d) $x = 1/2$ con $\delta = 0.86$ y e) $x = 1/3$ con $\delta = 1.18$, muestras sintetizadas en O_2 a 1300°C .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

57

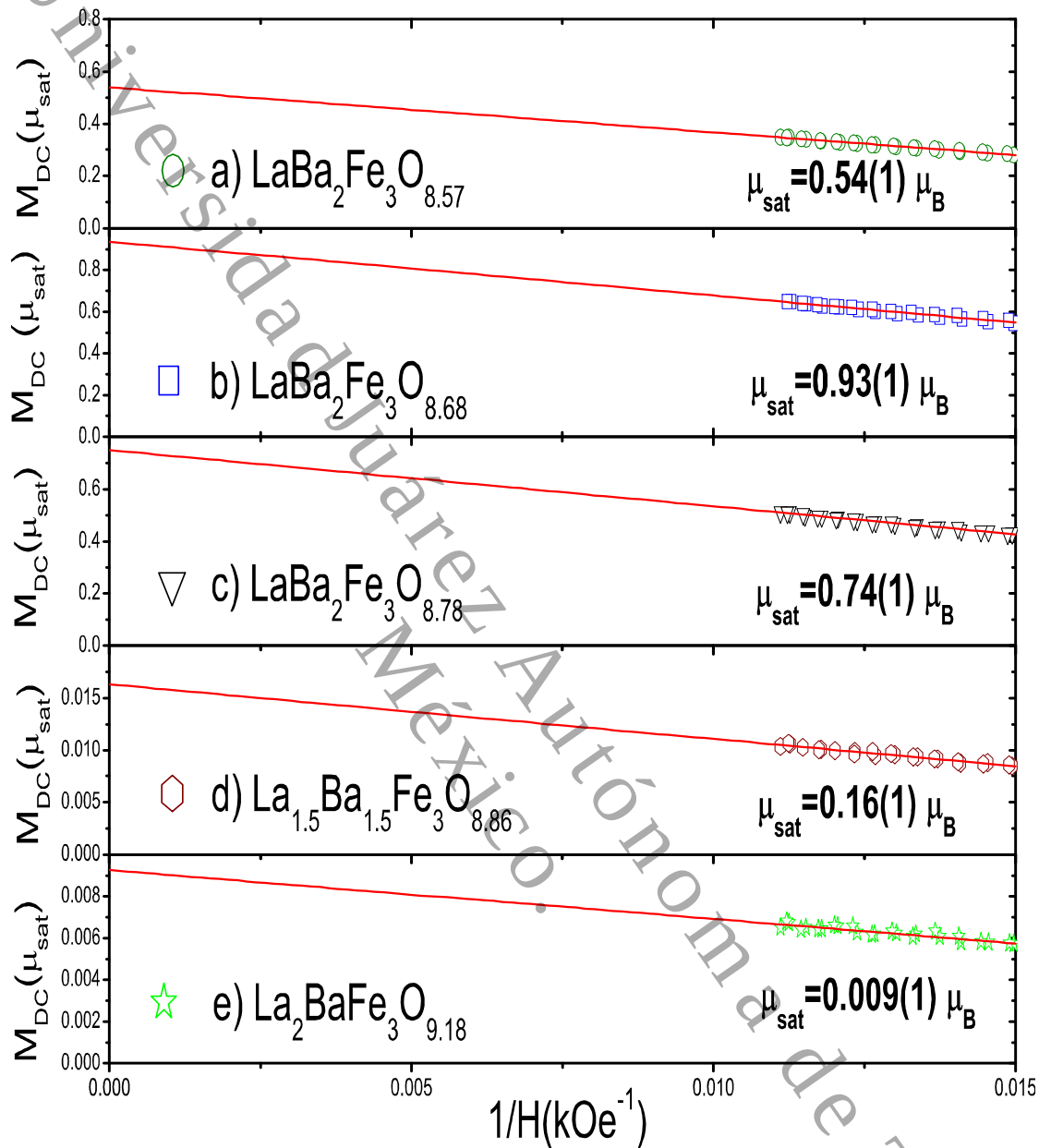


Figura 4.16: Ajuste lineal de las curvas M vs $1/H$ donde se muestra el momento de saturación μ_{sat} de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. a) y b) corresponden a $x = 2/3$ muestras sintetizadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x = 2/3$, d) $x = 1/2$ y e) $x = 1/3$ muestras sintetizadas a $1300^\circ\text{C}-\text{O}_2$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

58

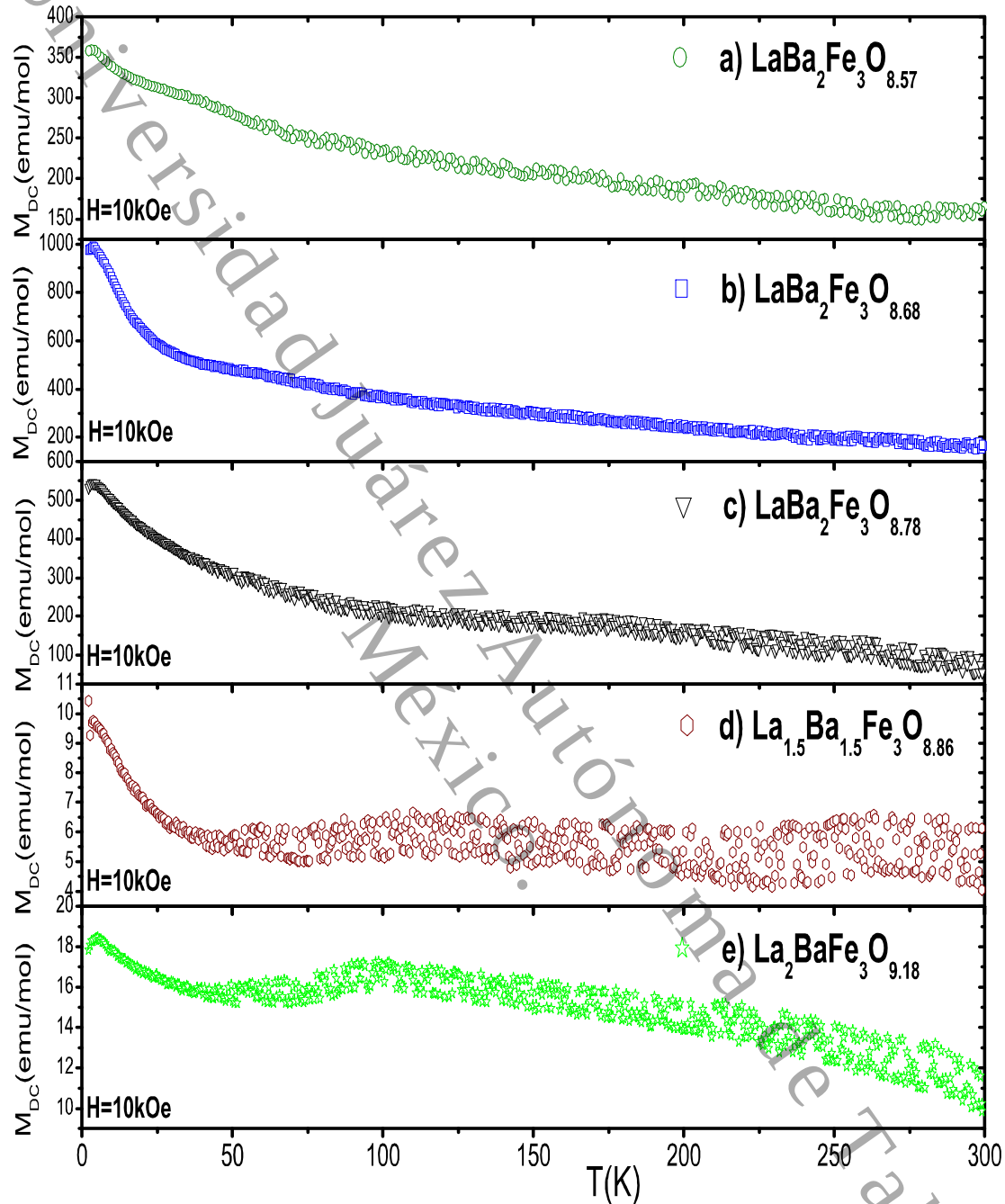


Figura 4.17: Dependencia de la magnetización en función de la temperatura de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) y b) corresponden a $x = 2/3$ muestras tratadas a 1125°C en Ar y O_2 , respectivamente; c) $x = 2/3$, d) $x = 1/2$ y e) $x = 1/3$ muestras sintetizadas en O_2 a 1300°C .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

59

trabajo de tesis. Por otro lado para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, si la interacción AFM se está mejorando mediante la inserción de oxígeno entonces uno debe observar un aumento en la T_N cuando se compara entre $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$: esta predicción no se confirma en las curvas $M(T)$ de la Figura 4.20. Por otra parte, contrariamente al aumento observado del μ_{sat} de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con el oxígeno, se esperaba su disminución, así como una reducción general del magnetismo, como se muestra en el caso de los isomorfos cupratos HTc [44]. Es muy probable que la inserción de oxígeno (que aumenta la cantidad de iones Fe^{4+}) conduce a la creación de un estado magnético en el que el magnetismo general se reduce pero no es debido a la eliminación entre los dos momentos magnéticos (uno debido a Fe^{3+} y otro debido a Fe^{4+}). A temperatura muy bajas y a campos magnéticos muy altos, esta eliminación se impide dando lugar a un momento promedio neto ligeramente mayor cuando se aumenta el oxígeno.

Cabe señalar que los argumentos anteriores se discuten en el contexto del magnetismo de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. No obstante, también se puede extender al caso de las otras composiciones $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con $x = 1/3$ y $1/2$ [Figura 4.16. (d) y (f)] teniendo en cuenta que para estas composiciones hay dos factores adicionales a saber, el aumento del contenido de oxígeno y la diferente distribución de La/Ba. Esto se cree podría ser la causa de la reducción más fuerte del μ_{sat} en estas dos composiciones.

Por otro lado, la dependencia termodinámica de la magnetización se presenta en la Figura 4.17: (a)-(e) muestran un comportamiento posiblemente de un carácter AFM. Analizando estas curvas con la ley de Curie-Weiss (por encima de la transición que se observa en las curvas de resistividad), se obtienen dos parámetros importantes: el momento magnético efectivo (μ_{eff}) y la temperatura efectiva de Curie-Néel (θ_N). El μ_{eff} fue calculado mediante la ecuación $2.83(\chi T)^{1/2}\mu_B$. Este valor permite identificar el aporte del ión magnético en la estructura, en este caso de las dos especies Fe^{3+} y Fe^{4+} . La representación del μ_{eff} se visualiza en la Figura 4.21: (c) muestra que el momento efectivo de las muestras $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ no varía considerablemente en función del contenido de oxígeno. En esta misma figura se muestra el comportamiento de los sistemas sintetizados a 1300°C con variación $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ y O^{2-} en las que se aprecia una disminución entre $x = 2/3$ y $x = 1/2$ y un leve incremento entre éste último y $x = 1/3$ (en comparación con $x = 1/2$ aún con un alto contenido de oxígeno). Vale la pena enfatizar que para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, un aumento en la temperatura de síntesis de 1125 a 1300°C reduce el momento efectivo, pero como se ha visto anteriormente conduce a un aumento del momento saturado: aunque parece contradecirse, se puede entender en términos del argumento antes mencionado de la mitigación entre Fe^{3+} y Fe^{4+} .

Sin embargo, es importante analizar el comportamiento magnético en términos del contenido de Fe. Con ello se logró identificar que el momento efectivo se encuentra

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

60

relacionado con el porcentaje de Fe^{4+} en la estructura. Se observó que bajo las mismas condiciones de síntesis, que al aumentar el $\%\text{Fe}^{4+}$ el μ_{eff} incrementa [véase (c) en la Figura 4.22]. Cabe señalar que cuando se discutió el comportamiento del momento saturado, se recurrió a la relajación entre los momentos de Fe^{3+} y Fe^{4+} . Es posible que los mismos argumentos sean válidos para la evolución del μ_{eff} con el contenido de oxígeno. Merece la pena añadir que en este debate debe tenerse en cuenta la influencia del campo eléctrico cristalino (véase Apéndice B) en las propiedades magnéticas generales.

Por otro lado, la temperatura efectiva θ_N (al ser comparada con T_N : Temperatura de Néel) permite identificar el tipo de acoplamiento magnético entre los vecinos más cercanos. Esto es que si θ_N es negativa el acoplamiento es antiferromagnético en caso contrario el acoplamiento es ferromagnético. Antes de analizar el ajuste Curie-Weiss, se observa en las curvas de susceptibilidad (véase las Figuras 4.18 y 4.19) que las perovskitas bajo estudio tienen un comportamiento antiferromagnético (AFM) a bajas temperaturas. Se confirmó con estudios de difracción de neutrones [16], donde se determinó la estructura magnética a 10 K [los signos + y - en el inciso (a) de la Figura 1.6 indican la orientación del espín del ión de Fe]. También vale la pena añadir que, para el caso en que los momentos de Fe^{3+} y Fe^{4+} están alineados antiferromagnéticamente entonces se espera el bien llamado arreglo ferrimagnético con un momento magnético neto incluso del orden AFM completo. Habiendo mencionado estas dos observaciones se retoma el análisis de la evolución de θ_N con el contenido de oxígeno. Después el ajuste Curie-Weiss (ver Figura 4.20) muestra que, para todos los compuestos $\theta_N < 0$ por lo que se confirma el carácter AFM para todos los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$. Los valores θ_N , μ_{sat} y μ_{eff} obtenidos del análisis de las curvas $M(H, T)$ y $\chi(T)$ están reunidos en la Tabla 4.4.

En base a lo reportado en la literatura se puede comparar T_N y θ_N para el sistema $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.78}$, donde el valor reportado de T_N oscila entre 178 y 187.9 K (para $\delta = 0.76$ y 0.80, respectivamente) que al comparar con el valor calculado de $-\theta_N = 264$ K para el sistema antes mencionado resulta ser $|\theta_N| > T_N$, con lo que puede concluirse que el acoplamiento entre los primeros vecinos es antiferromagnético. Finalmente, para complementar la caracterización física de las perovskitas se estudió el comportamiento del calor específico de una muestra, como se describe en el siguiente párrafo.

4.5. Calor específico

Debido al breve tiempo de la estancia en la UFRJ, sólo fue posible la medición de una muestra la cual fue $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$. El principal interés en esta medición

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

61

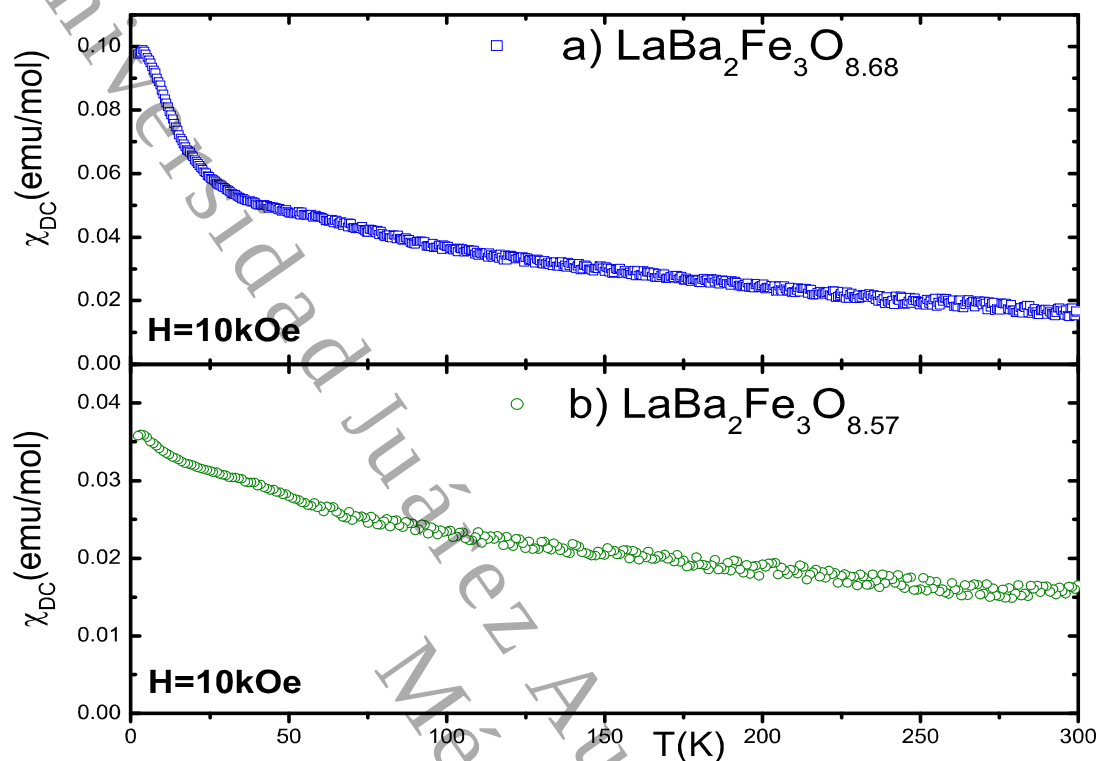


Figura 4.18: Curvas de susceptibilidad magnética obtenidas con un campo aplicado $H = 10 \text{ kOe}$ para las muestras sintetizadas en atmósfera de O_2 y Ar a 1125°C , a) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y b) $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$.

Tabla 4.4: Valores de θ_N , μ_{sat} y μ_{eff} para los compuestos $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Compuesto	T_{sint} ($^\circ\text{C}$)	Atmosfera	Fe^{4+} (%)	μ_{sat} (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)	$-\theta_N$ (K)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$	1125	Ar	38	0.54(1)	6.31(1)	279(7)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$	1125	O_2	44	0.93(1)	6.33(5)	108(2)
$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.78}$	1300	O_2	52	0.74(1)	3.63(5)	264(3)
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$	1300	O_2	40.66	0.16(1)	1.21(2)	640(35)
$\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$	1300	O_2	45.33	0.009(1)	1.53(3)	543(10)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

62

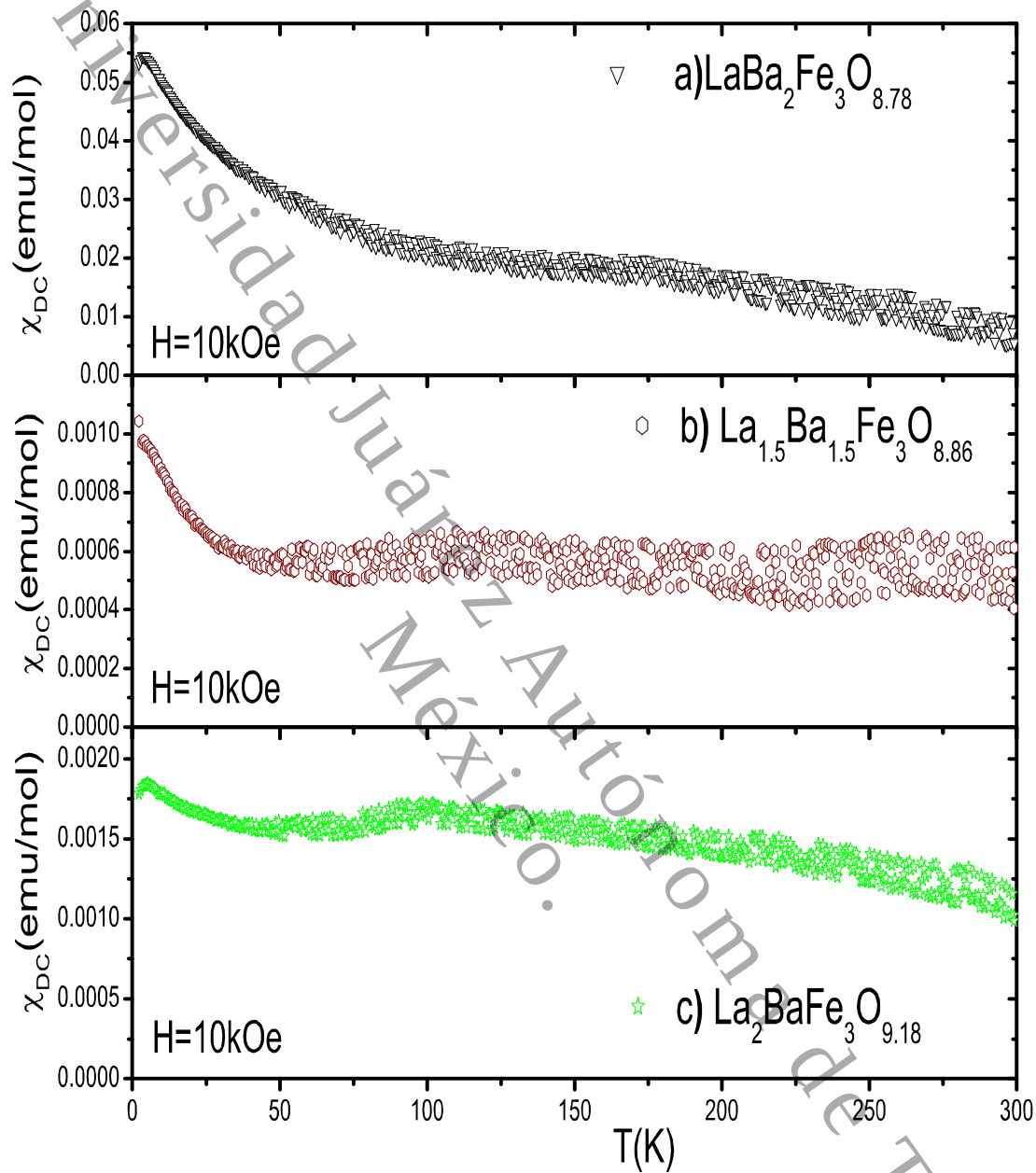


Figura 4.19: Curvas de susceptibilidad magnética de las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, donde: a) $x=2/3$ con $\delta=0.78$; b) $x=1/2$ con $\delta=0.86$ y c) para $x=1/3$ con $\delta=1.18$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

63

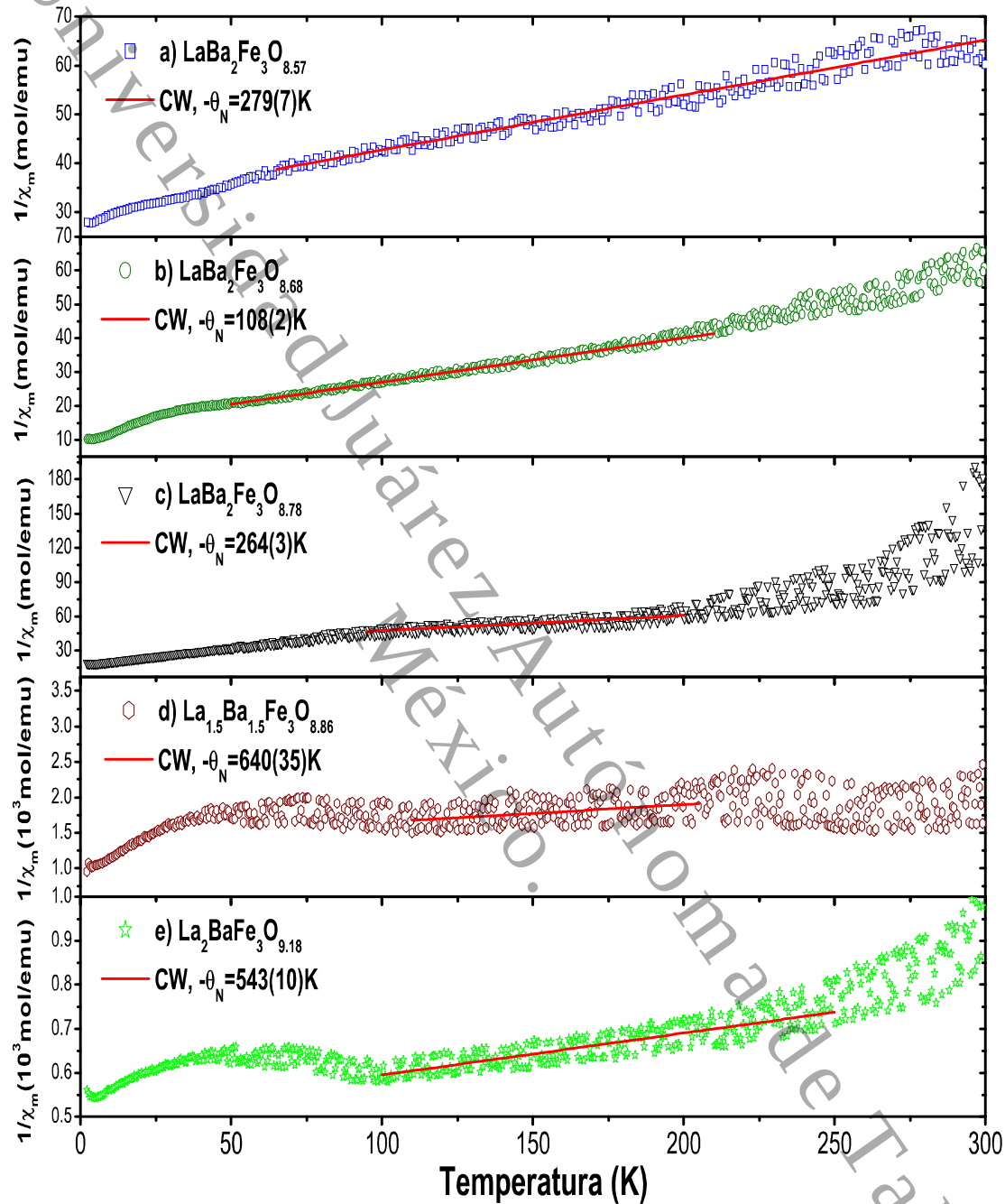


Figura 4.20: Ajuste de Curie-Waiss de la región paramagnética de las curvas χ vs T para las perovskitas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $x=2/3$ con $\delta=0.57$, b) $x=2/3$ con $\delta=0.68$, c) $x=2/3$ con $\delta=0.78$, d) $x=1/2$ con $\delta=0.86$ y e) para $x=1/3$ con $\delta=1.18$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

64

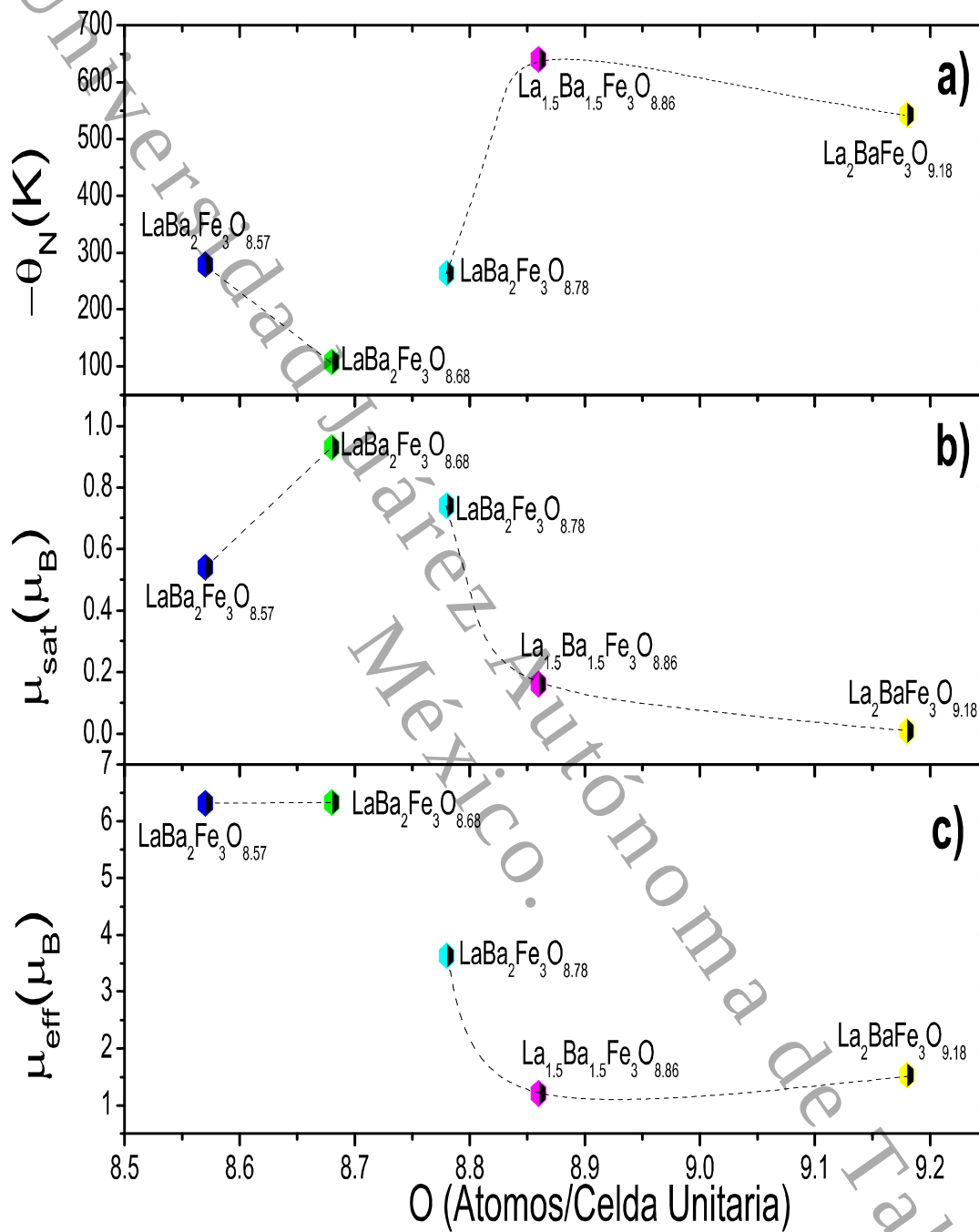


Figura 4.21: Parámetros magnéticos en función del O, obtenidos del análisis de las curvas $M(H)$, $M(T)$ y $\chi(T)$ de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ donde: el inciso a) muestra el comportamiento de la constante de Curie-Néel (θ_N), b) el momento de saturación (μ_{sat}) y c) el momento efectivo (μ_{eff}) a 300K.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

65

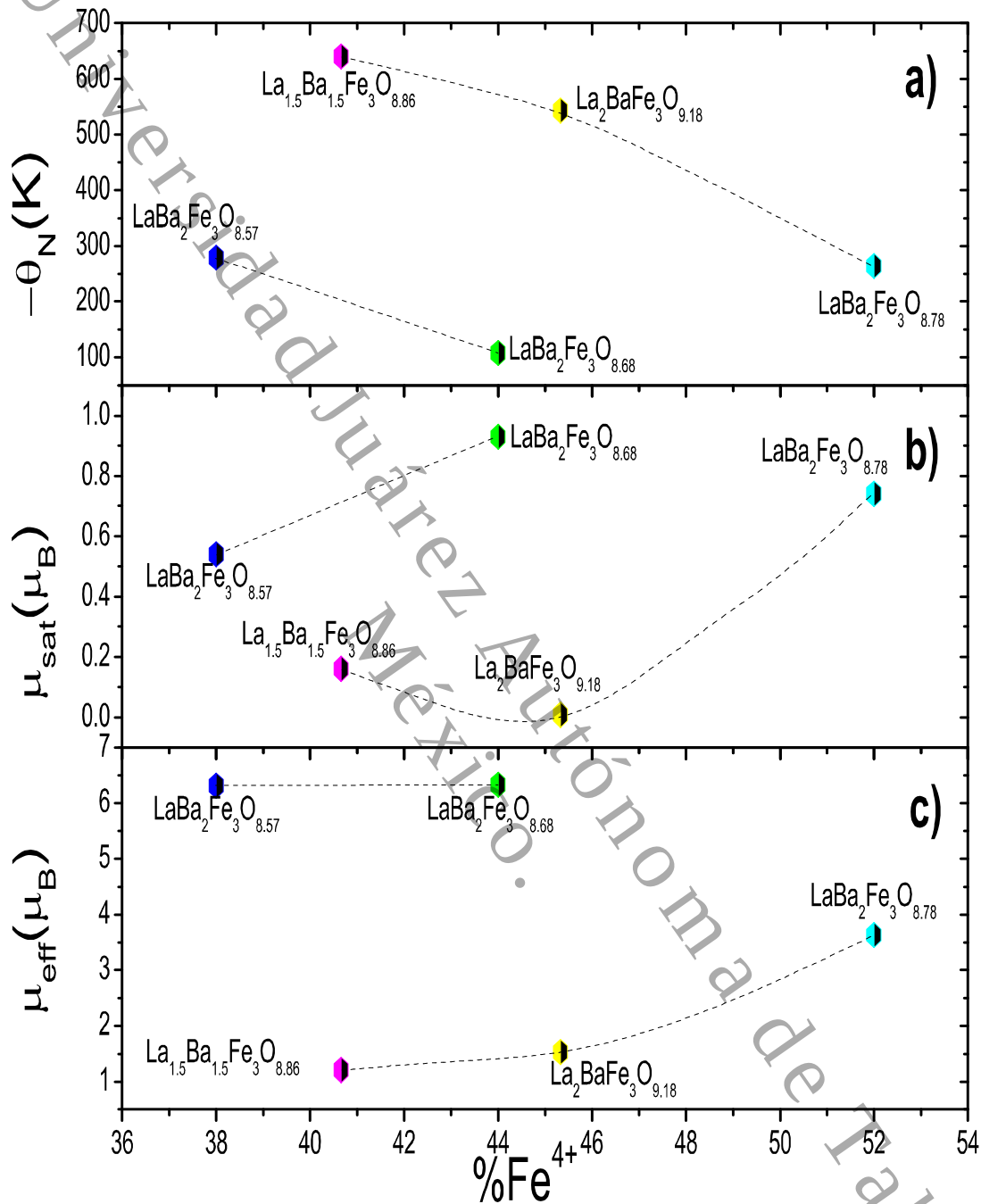


Figura 4.22: Parámetros magnéticos en función del $\%\text{Fe}^{4+}$, obtenidos del análisis de las curvas $M(H)$, $M(T)$ y $\chi(T)$ de las ferritas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ donde: el inciso a) muestra el comportamiento de la constante de Curie-Néel (θ_N), b) el momento de saturación (μ_{sat}) y c) el momento efectivo (μ_{eff}) a 300K.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

66

es investigar la naturaleza de la transición observada en la Figura 4.8, la región de la medición de calor específico se limitó dentro de la región $77 < T < 190$ K. cabe mencionar que se requiere la medición de más muestras y cubrir un rango de temperatura mayor, sin embargo la medición que se presenta en la Figura 4.23 puede ser considerada como representativa para las otras muestras.

Empleando el equipo PPMS se llevó a cabo la medición del calor específico molar de la muestra representativa $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$, el gráfico resultante y su análisis se presentan a continuación.

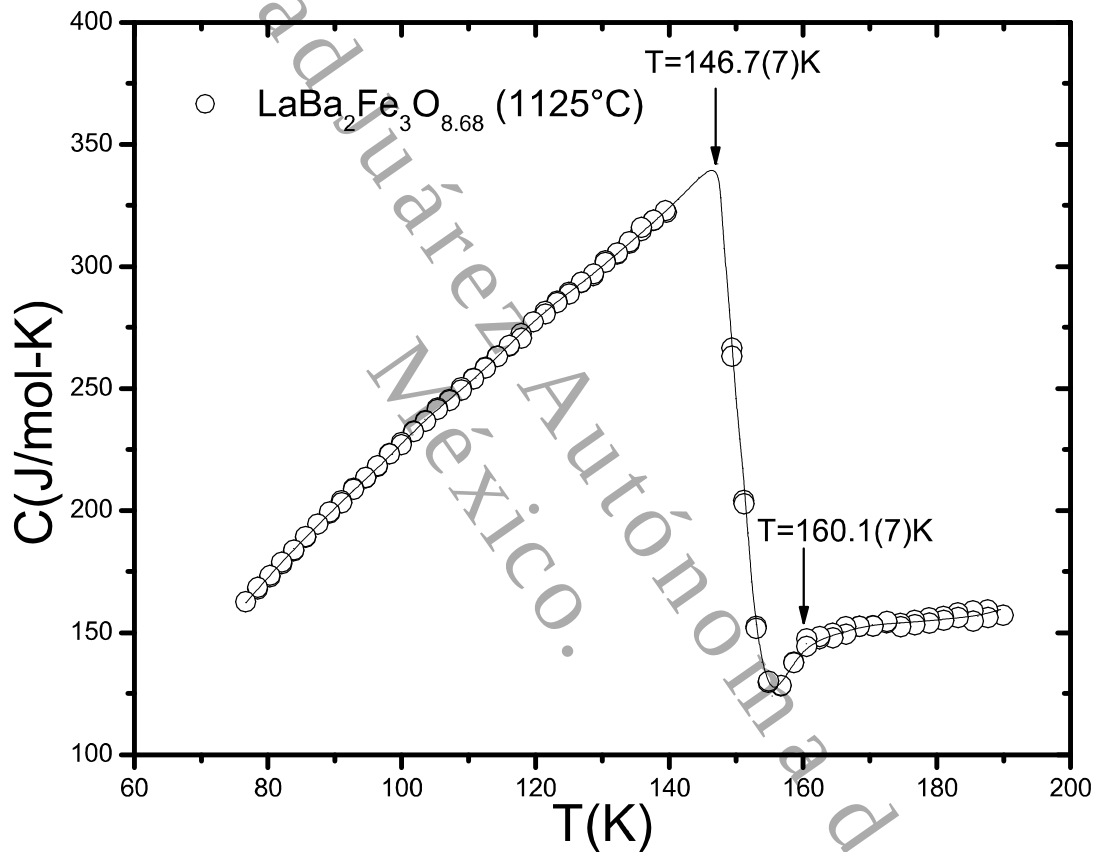


Figura 4.23: Curva de $C(T)$ para $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ sintetizado a 1125°C .

La representación de C vs T se encuentra en la Figura 4.23, en la que se puede asegurar que la misma anomalía observada en la curva de resistividad se reproduce en esta medida de calor específico. Una revisión de la curva de magnetización de

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

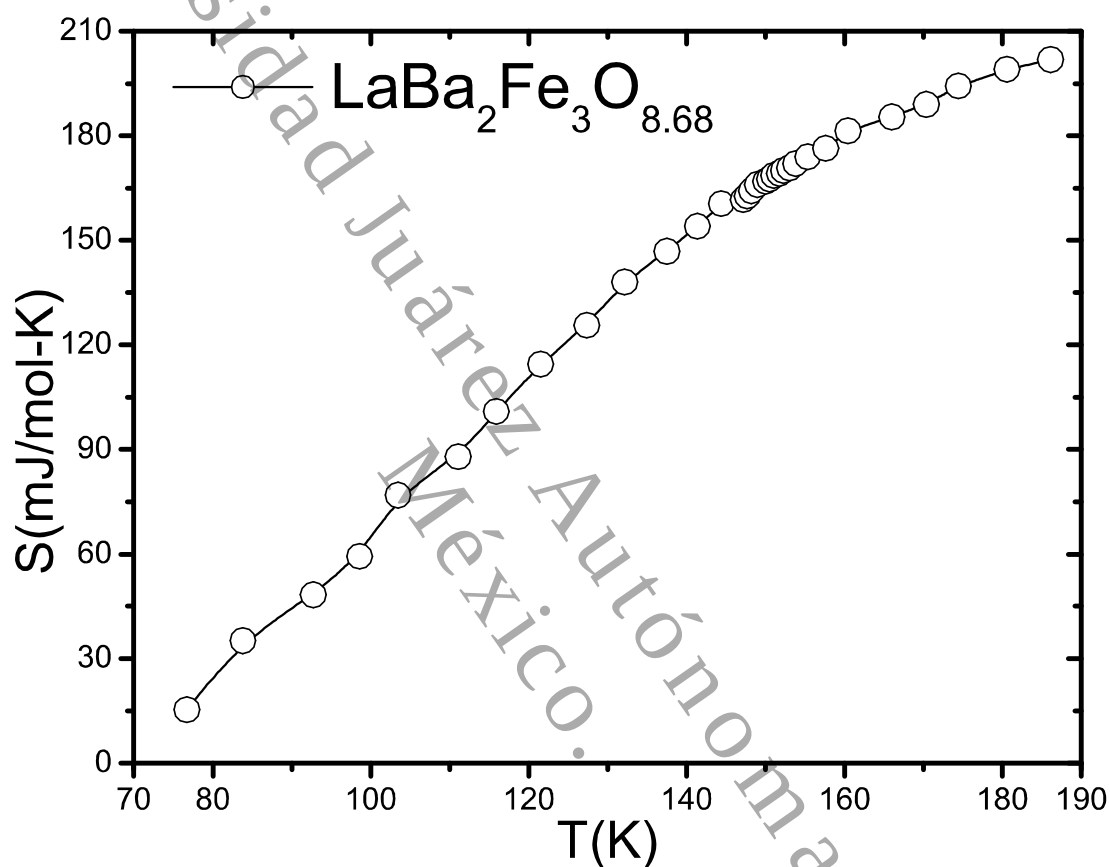
67

$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ en la Figura 4.17 indica que no hay un cambio drástico en la curva $M(T)$ esto sugiere que la naturaleza de la transición puede ser de carácter electrónico (sin considerar los momentos magnéticos) o debida a una transformación estructural cristalina. En esta etapa de la investigación, se asume que, es más probable que la transición sea debida a una transformación estructural del cristal.

Lo anterior se infiere de los factores del calor específico en este intervalo de temperatura, que se deben a las contribuciones electrónica, magnética y vibracional. La contribución electrónica es del tipo Sommerfeld γT y se espera que su intensidad sea débil comparada con las otras contribuciones. Por otro lado, se descarta la posibilidad de una transición magnética puesto que la contribución magnética no muestra una anomalía drástica como la que se observa en el gráfico de calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$. Además se asume que no hay contribución de otra índole (campo cristalino). Entonces sólo la contribución de gran magnitud que es capaz de observarse de tal manera es de carácter vibracional. Sin embargo es necesario llevar a cabo dos mediciones: (i) estructura cristalina en función de la temperatura dentro del rango de medición y (ii) la dependencia de la temperatura de la espectroscopia Mössbauer. Finalmente, vale la pena agregar la curva de entropía la cual muestra un comportamiento característico, debido a que la entropía disminuye a la par con la T , indicando un mayor orden cristalino y una disminución en las vibraciones térmicas de la red (véase Figura 4.24).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

68

Figura 4.24: Representación de $S(T)$ para la perovskita $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$.

Capítulo 5

Conclusiones

Este proyecto de tesis se desarrolló en las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro (Brasil) en un periodo de 3.5 meses. Los resultados obtenidos y sus análisis pueden ser agrupados como sigue:

1. A través del método de reacción en estado sólido fue posible sintetizar muestras policristalinas de $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ con diferentes concentraciones de Ba. La estructura cristalina fue determinada mediante DRX y analizada por el método de Rietveld, de donde se concluyó que en la región de estudio las muestras presentan un arreglo cúbico con grupo espacial Pm3m. La estabilidad del arreglo estructural cúbico en la región $1/3 < \text{Ba} < 2/3$ esta relacionada con la distribución aleatoria pero uniforme de Ba y La en su posición de Wyckoff.
2. Las curvas de resistividad eléctrica dependientes de la temperatura para los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, en todos los casos, presentan una anomalía: la temperatura del evento resistivo varía para cada muestra en función del contenido de oxígeno y concentración de Ba. En el caso de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ esta anomalía ($\sim 120 - 150$ K) puede asociarse a una transición estructural de acuerdo con los resultados obtenidos en calor específico, y se cree que puede generalizarse para el resto de las ferritas estudiadas.
3. Se encontraron asimetrías estructurales originadas por las vacancias de oxígeno y que estas favorecen el movimiento electrónico en los compuestos $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ y $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$, los datos experimentales muestran que el mecanismo VRH de Mott describe el comportamiento resistivo en estos dos sistemas, teniendo como mecanismo de transferencia de carga $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{4+}$. En este sentido, se identificó que al incrementar el contenido de oxígeno en los sistemas

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

70

$\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ aumenta la conductividad, pasando de un semiconductor tipo Arrhenius a una conducción del tipo VRH de Mott, por lo que se espera que el compuesto $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.78}$ sea descrito por el modelo VRH de Mott.

4. Algunas muestras tales como $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.57}$ y $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$, es posible describirlas en una primera aproximación, en términos de la resistividad mediante el modelo de un semiconductor tipo Arrhenius: en este caso el posible mecanismo es un proceso activado térmicamente (TAC) a través del gap semiconductor. Se cree que si se efectúa suficiente dopaje, entonces el nivel de impureza puede ser creado o el nivel de Fermi puede ser deslocalizado convenientemente hacia una posición en donde este presente una densidad de estados suficiente al nivel de Fermi. Como una consecuencia de esta presencia favorable de portadores de carga y debido a la presencia de desorden en estas perovskitas, la manifestación del mecanismo VRH de Mott esta bien justificada.
5. La extrapolación lineal de $1/H \rightarrow 0$ de las curvas $M(1/H)$ a 2 K y las curvas de susceptibilidad $\chi(T)$ con campo magnético aplicado $H = 10$ kOe dan cuenta de que todos los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ poseen un carácter AFM y que tanto al aumentar la temperatura de síntesis así como la concentración de Fe^{4+} este carácter disminuye considerablemente, como se observó para la perovskita $\text{La}_2\text{BaFe}_3\text{O}_{9.18}$ donde el $\mu_{\text{sat}} = 0.009(1)\mu_B$.
6. El μ_{eff} del Fe, obtenido de las curvas $M(T)$ de los sistemas $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, disminuye al aumentar la temperatura de síntesis. El valor más bajo del μ_{eff} , se observó en $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_{8.86}$ sintetizado a 1300°C , el cual es $\mu_{\text{eff}} = 1.21(2)\mu_B$ que es mucho menor comparado con el momento efectivo de los iones aislados Fe^{3+} ($5.7-6\mu_B$) y Fe^{4+} ($4.5\mu_B$).
7. El comportamiento del calor específico de $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.68}$ muestra que, la parte dominante en el rango de $77 < T < 190$ K es la vibracional, por lo que se cree la transición se debe a la transformación del arreglo cristalino. Para confirmar esta aseveración es necesario realizar DRX próximos a la temperatura de transición que se observa tanto en la curva de resistividad como en calor específico.

En resumen, $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ es una perovskita cúbica en la región $1/3 < \text{Ba} < 2/3$ donde La/Ba puede estar mezclado libremente. Su contenido de oxígeno y como tal el contenido adicional de Fe^{4+} , pueden ser variados por alta temperatura y flujo de gasen durante la síntesis. Las propiedades resistivas, magnéticas y térmicas se encuentran gobernada fuertemente por la relación de Fe^{3+} y Fe^{4+} . En las propiedades resistivas, se encontró que el proceso VRH describe razonablemente

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

71

la evolución térmica de la resistividad. Es notable que la anomalía observada en las curvas de resistividad así como en el calor específico no es evidente en las curvas de magnetización. Por otro lado, el magnetismo medido en términos de μ_{eff} , μ_{sat} , y θ_N es influenciado considerablemente con la variación de La/Ba, contenido de oxígeno y temperatura de síntesis. El principal objetivo es reducir el magnetismo y aumentar la conductividad en esta familia de perovskitas base Fe. En este sentido los resultados obtenidos en esta tesis son bastante alentadores: el magnetismo se redujo por alta temperatura, intermezclado de La/Ba y síntesis en atmósfera de oxígeno (en comparación con el magnetismo esperado de los iones libre de Fe o con $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [20, 21]). Sin embargo, aún más trabajo debe hacerse como se muestra en el párrafo siguiente.

Capítulo 6

Perspectivas

Como trabajo futuro se propone realizar DRX dentro del rango de temperatura de transición y difracción de neutrones para determinar por completo la estructura cristalina y magnética. Por otro lado, el análisis elemental permitirá determinar el contenido de O con precisión, para ello se emplearían métodos químicos, EDAX o alguna otra técnica disponible. Las técnicas de magnetoresistividad ($2 < T < 300$ K, $H < 90$ kOe, presión < 30 kbar), magnetización ($2 < T < 1000$ K, $H < 90$ kOe, presión < 10 kbar), calor específico ($2 < T < 300$ K, $H < 90$ kOe) serían extensamente empleadas para la caracterización termodinámica. La espectroscopia Mössbauer ($2 < T < 1000$ K) también sería aplicada para evaluar las propiedades de la interacción magnética hiperfina de estos compuestos. Posteriormente se extendería el estudio a los sistemas $R_{1+y}T_{2-y}Fe_3O_{8+x}$ ($0 \leq y \leq 1$, $-0.3 < x < 1$, $R = Y$ o ión de tierra rara, $T = Ca, Sr, Ba$). Cabe resaltar que, al terminar este proyecto de tesis el próximo objetivo es investigar: ¿por qué los diagramas de fase magnéticos y resistivos de los sistemas base Fe $RBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ son diferentes de los diagramas de fase correspondientes a los isomorfos base Cu $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$?

Bibliografía

- [1] K. Ishida, Y. Nakai, y H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 062001 (2009).
- [2] Y. Mizuguchi y Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 102001 (2010).
- [3] J. Shuai, X. Hui, X. Guofang, W. Cao, R. Zhi, F. Chunmu, D. Jianhui, X. Zhu'an y C. Guanghan, J. Phys.: Condens. Matter 21, 382203 (2009).
- [4] H. Oh, J. Moon, D. Shin, C.-H. Moon, H. J. Choi, Progress in Superconductivity 13, (2011).
- [5] J. Hu, T. J. Liu, B. Qian y Z. Q. Mao, Physical Review B 88, 094505 (2013).
- [6] D. Pines, J. Phys. Chem. B 117, 13145 (2013).
- [7] N. E. Hussey, J. Phys. Condens. Matter. 20, 123201 (2008).
- [8] R. Benischke, T. Weber, W. H. Fietz, J. Metzger, K. Grube, T. Wolf y H. Wühl, Physica C 203, (1992).
- [9] Y. Shousheng, L. Peixiang, M. Hong, J. Qiuping y W. Xu, Solid State Communications 64, (1987).
- [10] M. Hiratani, Y. Tarutani, T. Fukazawa y K. Takagi, Physica C 190, (1991).
- [11] P. Karen, P. H. Andresem y A. Kjekshus, Journal of Solid State Chemistry 101, (1992).
- [12] J. G. Bednorz, M. Takashiwe y K. A. Müller, Europhys. Letts. 3, (1987).
- [13] C. P. Poole, Handbook of superconductivity, Academic Press (2000).
- [14] V. P. S. Awana, Latika Menon, S. K. Malik, Apurva Mehta, Sanjay Mishra, W. B. Yelon, Physica B 223&224, (1996).

BIBLIOGRAFÍA

74

- [15] A. Elzubair, M. El Massalami, P. H. Domingues, *Physica B* 271, (1999).
- [16] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, J. W. Luynn, N. Rosov, I. Natali Sora, V. L. Karen, A. D. Mighell y A. Santoro, *Journal of Solid State Chemistry* 136, (1998).
- [17] J. Lindén, P. Karen, A. Kjekshus, J. Miettinen y M. Karppinen, *Journal of Solid State Chemistry* 144, (1999).
- [18] M. Parras, M. Vallet-Regi, J. M. González-Calbet, M. Alario-Franco y J.C. Grenier, *Journal of Solid State Chemistry* 74, (1988).
- [19] T. C. Gibb y M. Matsuo, *Journal of Solid State Chemistry* 81, (1989).
- [20] P. Karen y A. Kjekshus, *Journal of Solid State Chemistry* 112, (1994).
- [21] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. L. Karen, J. W. Lynn, N. Rosov, I. Natali Sora y A. Santoro, *Journal of Solid State Chemistry* 174, (2003).
- [22] A. Elzubair y M. El Massalami, *Physica B* 225, (1996).
- [23] J. Lindén, M. Lippmaa, P. Karen, A. Kjekshus, y M. Karppinen, *Journal of Solid State Chemistry* 138, (1998).
- [24] R. D.Shannon, *Acta Crys.* A32, (1976).
- [25] H.D. Zhou , J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* 178, (2005).
- [26] A. Dogra, N. Kumar, V. P. S. Awana, S. Rayaprol, S. D. Kaushik, V. Siruguri, y H. Kishan, *Journal of Applied Physics* 109, 07E132, (2011).
- [27] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mat Res Innovat* 4, (2000).
- [28] T. Guenault, *Statistical physics*, Routledge, (1988).
- [29] S. Nakatsuji, V. Dobrosavljević, D. Tanasković, M. Minakata, H. Fukazawa e Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* 93, 146401, (2004).
- [30] P. V. E. McLintock, D. J. Meredith y J. K. E. Wigmore, *Matter at low temperatures*, Springer, (1984).
- [31] Soma Mukherjee, H. Sakata y B. K. Chaudhuri, *Chenese Journal of Physics* 43, (2005).

BIBLIOGRAFÍA

75

- [32] C. J. O'Connor, *Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation*, Academic Press, (2001).
- [33] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté S. A., (2012).
- [34] O. Gunnarsson, *J. Phys. F: Metal Phys.* 6, (1976).
- [35] R. Eisberg y R. Resnick, *Física cuántica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, Editorial LIMUSA S. A. de C. V., (2009).
- [36] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer-Verlag, (2001).
- [37] C. Kittel, *Thermal Physics*, W. H. Freeman and Company, (2000).
- [38] J. Rodríguez-Carbajal, *At introduction to the program FullProf*, Gif sur Yvette Cedex, (2001).
- [39] E. Clementyev, *Magnetic Measurements PPMS*, (2004).
- [40] PPMS User's guide, Rev 8.04, (2003), <http://www.qdusa.com>.
- [41] Q.Z. Huang, V. L. Karen, A. Santoro, A. Kjekshus, J. Lindén, T. Pietari, y P. Karenc, *Journal of Solid State Chemistry* 172, (2003).
- [42] Y. Long y Y. Shimakawa, *New Journal of Physics* 12, 063029, (2010).
- [43] Y. Xu, X. Hao, M. Lü, Z. Wu, D. Zhou y J. Meng, *Solid State Communications* 147, (2008).
- [44] A. Sokol y D. Pines, *Physical Review Letters* 75, (1993).

Apéndice A

FullProf Suite

A.1. WinPLOTR

WinPLOTR es un software diseñado para visualizar y analizar patrones de difracción. Puede ser usado para visualizar y normalizar archivos *.raw o *.dat provenientes de difractómetros de rayos X o neutrones. Así como también para crear y visualizar archivos del software para el refinamiento por Rietveld.

En este trabajo de tesis se empleó WinPLOTR para visualizar los archivos *.dat de los difractogramas obtenidos en el equipo D2 PHASER para las diferentes muestras base La.

También se utilizó para determinar las principales reflexiones de Bragg, calcular el background y para visualizar los resultados al ejecutar el software FullProf.

A.2. TREOR

TREOR es un programa de indexación para patrones de difracción de rayos X. Para ejecutarlo sólo se necesita el archivo de entrada (*.inp), por ejemplo, como el que se muestra a continuación:

! DATA FILE: x0920a.dat

! INSTRM: 10

M343a

12.78990	13154.09180	12027.36720
22.15644	5026.79736	3612.48389
28.15335	3748.65137	3438.41772
31.61570	14325.04390	3388.20410

APÉNDICE A. FULLPROF SUITE

77

39.03766	4715.92627	2782.89526
45.40649	5502.27051	2695.08691
51.12872	2988.75073	2301.96069
56.54856	5180.65039	2335.69751
57.20099	3825.80542	2317.85229
66.40883	3368.43848	2173.39795
74.99589	2826.81567	2174.44995
75.55755	2957.49512	2204.67822
76.39438	2674.05396	2220.34253

CHOICE=3,

WAVE= 1.54056,

VOL= 1000.,

CEM= 10.,

MERIT= 10.,

END*

El archivo esta comprendido por el título, tres columnas que corresponden a 2θ , intensidad y background (línea base). Además de una serie de comandos, estos se definen como:

CHOICE: indica en que formato se esta ingresando la información de las reflexiones de Bragg, en este caso 3 indica 2θ .

WAVE: es el valor de la longitud de onda empleada en la radiación de rayos X, en el ejemplo corresponde a $\lambda_{Cu}=1.54056\text{\AA}$.

VOL: el volumen máximo de la celda en $\text{\AA}^3$.

CEM: bordes o aristas máximas de la celda en $\text{\AA}$.

MERIT: figura de mérito como límite para detener el programa, 10 indica una figura ortorrómbica.

END: indica el final de las instrucciones.

Al terminar de ejecutar TREOR proporciona la información en un archivo con extensión *.out y *.con. Sin embargo, TREOR puede crear el archivo de entrada para FullProf (*.pcr).

A.3. 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. Refinamientos de estructuras cristalinas pueden realizarse en conjunto con los datos experimentales. Un ejemplo de archivo *.pcr para realizar el ajuste por Rietveld se presenta enseguida.

APÉNDICE A. FULLPROF SUITE

78

```
La Ba2 Fe3 O8
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 29.19
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum Ias Nre Cry Opt Aut
1 0 0 4 0 0 0
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor Iwg Ilo Res Ste Uni Cor Anm Int
0 5 55 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 !-> Patt#: 1
!
!File names of data(patterns) files
C:\Brazilproyecto\x0920i\x0920i.dat
!
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
0 2 0 0 0 0
!Ipr Ppl Ioc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 3 10 0 0 0 !-> Patt#: 1
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt#
1
1.540560 1.544390 0.50000 55.000 15.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
30 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Patt#: 1
5.2530 0.050440 89.9930 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
5.3859      2800.5430      0.00
6.7036      3770.8926      0.00
8.1155      5347.7095      0.00
9.4332      8258.7637      0.00
10.0920     10442.0527      0.00
10.7509     12746.6338      0.00
11.4097     16021.5654      0.00
12.3510     18568.7363      0.00
13.4804     19053.9121      0.00
14.4217     16870.6230      0.00
15.9276     14444.7480      0.00
```

APÉNDICE A. FULLPROF SUITE

79

17.2453	12018.8691	0.00
18.4689	9835.5801	0.00
19.6925	8258.7637	0.00
20.7279	7045.8237	0.00
21.7632	6075.4741	0.00
23.2692	5711.5918	0.00
24.3045	5711.5918	0.00
25.9988	5711.5918	0.00
27.4106	5954.1816	0.00
29.1048	6196.7666	0.00
30.7049	6318.0591	0.00
33.4344	5832.8843	0.00
34.9404	5226.4170	0.00
36.4464	4741.2422	0.00
37.7641	4498.6523	0.00
38.7053	4862.5347	0.00
40.3054	4619.9497	0.00
41.6231	4619.9497	0.00
42.9408	4619.9497	0.00
44.2585	4498.6523	0.00
47.0822	3892.1851	0.00
48.4940	3770.8926	0.00
49.8118	3649.5955	0.00
51.0354	3649.5955	0.00
52.3531	3528.3027	0.00
53.8590	3407.0103	0.00
55.1767	3407.0103	0.00
56.4003	3649.5955	0.00
58.0004	3407.0103	0.00
59.8829	3164.4207	0.00
61.4829	3164.4207	0.00
63.8360	3043.1279	0.00
65.6243	3043.1279	0.00
68.7304	3043.1279	0.00
70.3305	3164.4207	0.00
72.8718	3164.4207	0.00
74.5660	2921.8354	0.00
77.8603	3043.1279	0.00

APÉNDICE A. FULLPROF SUITE

80

```

79.7427      3043.1279      0.00
82.2840      3043.1279      0.00
83.7900      2921.8354      0.00
86.6137      3043.1279      0.00
87.9314      3043.1279      0.00
89.0609      3043.1279      0.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 20.00
90.00 180.00
!
!
13 !Number of refined parameters
!
! Zero   Code   SyCos   Code   SySin   Code   Lambda   Code MORE -> Patt# 1
0.01803 11.0   0.00000   0.0    0.00000   0.0    0.000000   0.00   0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 6.87
!-----
LaBa2Fe3O8
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth   ATZ   Nyk More
4    0    0    0    0    0    0    709.1262   0    0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!Irf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
  0  5    0      0      0
! Pr1    Pr2    Pr3    Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000   0.000   1.000   1.000   0.000 0.000 0.000
!
P m -3 m <-Space group symbol
!Atom Typ      X          Y          Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc
/Codes
Fe      FE 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.02083  0    0    0    0
          0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
Ba      BA 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.01388  0    0    0    0
          0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
La      LA 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.00694  0    0    0    0

```

APÉNDICE A. FULLPROF SUITE

81

```

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O1 O 0.00000 0.00000 0.50000 1.00000 0.062500 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 120.10
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.29198E-01 1.82642 2.11558 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 80.000 70.200 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-
Model
0.005000 -0.005000 0.005000 0.004827 0.000000 0.000000 0.000000 0
60.200 50.200 40.400 130.100 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.950940 3.950940 3.950940 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.01945 0.00000 0.01834 0.03303 0.00000 0.00000
90.10 0.00 100.10 110.10 0.00 0.00
! Limits for selected parameters :
4 0.0050 0.5000 0.0000 0 W-Cagl_ph1_pat1
5 -0.8000 -0.0050 0.0000 0 V-Cagl_ph1_pat1
6 0.0050 2.0000 0.0000 0 U-Cagl_ph1_pat1
12 0.0500 0.0625 0.0000 0 Occ_O1_ph1
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
20.000 89.993 1

```

Por otro lado, en este trabajo de investigación los parámetros que se variaron fueron Zero point (punto cero), escala, Bov (factor térmico), Occup (Ocupación), U, V, W, a, b, c, Pref1, Asy1 y Asy2. Donde U, V y W corresponden a los valores de la función instrumental; a, b, y c que son los parámetros de la red; Pref1 que indica la presencia de dirección (orientación) preferencial de la celda y por último Asy1 y Asy2 que indican asimetrías del sólido.

Terminado el proceso de refinamiento de Rietveld, los principales factores que se consideran para determinar la calidad del ajuste se muestran en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Factores principales para determinar la calidad del refinamiento de Rietveld. Donde y_i y y_{ci} son y_{obs} y y_{calc} , respectivamente, $n - p$ son los grados de libertad, I la intensidad y F el factor de estructura.

Factor	Símbolo	Fórmula
Contorno	R_p	$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} y_i - y_{c,j} }{\sum_{i=1,n} y_i}$
Ancho de contorno	R_{wp}	$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i y_i - y_{c,j} ^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i} \right]^{1/2}$
Ancho de contorno esperado	R_{exp}	$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$
Chi cuadrada reducida	χ^2	$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$
Bragg	R_B	$R_B = 100 \frac{\sum_h I_{obs,h} - I_{cal,h} }{\sum_h I_{obs,h} }$
Cristalográfico	R_F	$R_F = 100 \frac{\sum_h F_{obs,h} - F_{cal,h} }{\sum_h F_{obs,h} }$

Apéndice B

Efecto de campo cristalino

El campo cristalino es un campo eléctrico local intenso, no homogéneo generado por la interacción coulombiana entre los iones vecinos. La interacción de los iones paramagnéticos con el campo cristalino, como es el caso del Fe, motiva dos efectos principales: el primero, es el rompimiento en gran medida del acoplamiento de los vectores L y S por lo que éstos dejan de quedar caracterizados por los valores de J . El segundo efecto consiste en que los subniveles $2L + 1$ para un L dado, que están degenerados en el ión libre, pueden ahora separarse por la influencia eléctrica del campo cristalino. Esta descomposición hace disminuir la contribución del momento orbital al momento magnético neto [33].

3% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)
- Abstract

Fuentes principales

- 3%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
443 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Carlos Omar Camacho Pérez.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:593587807

Fecha de entrega

21 may 2026, 2:41 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

21 may 2026, 2:50 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Carlos Omar Camacho Pérez.pdf

Tamaño del archivo

12.1 MB

96 páginas

15.431 palabras

99.355 caracteres

12	Internet	businessdocbox.com	<1%
13	Internet	doczz.net	<1%
14	Internet	doku.pub	<1%
15	Internet	www.fisica.usach.cl	<1%
16	Internet	www.informador.com.mx	<1%

Fuentes principales

3%	 Fuentes de Internet
0%	 Publicaciones
0%	 Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	repositorio.udec.cl	<1%
2	Internet	www.coursehero.com	<1%
3	Internet	eprints.ucm.es	<1%
4	Internet	hdl.handle.net	<1%
5	Internet	electricidadymagnetismo.blogspot.com	<1%
6	Internet	www.rau.edu.uy	<1%
7	Internet	doczz.es	<1%
8	Publicación	Julia Marí Guaita. "Different Approaches for Improving the Stability of Hybrid Per..."	<1%
9	Publicación	Carbajal-Domínguez, Adrián, and Olga Korotkova. "<title>Propagation of partially..."	<1%
10	Internet	cimav.repositorioinstitucional.mx	<1%
11	Internet	eprints.uanl.mx	<1%