

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES Y TRANSICIÓN MAGNÉTICA DEL  
SISTEMA  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ )**

**Iván Supelano García**

**Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
Facultad de Ciencias  
Escuela de posgrados en Ciencias  
Maestría en Ciencias-Física  
Tunja, 2015**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES Y TRANSICIÓN MAGNÉTICA DEL  
SISTEMA  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ )**

**Iván Supelano García**

**Requisito para optar el título de Ms.C. en Ciencias-Física**

**Ph. D. Carlos Arturo Parra Vargas  
Director**

**Ph. D. Armando Sarmiento Santos  
Codirector**

**Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
Facultad de Ciencias  
Escuela de posgrados en Ciencias  
Maestría en Ciencias-Física  
Tunja, 2015**

## RESUMEN

En el presente trabajo se compila los resultados obtenidos de la producción del sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ ), sintetizado por el método de reacción en estado sólido. Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente por medio de la técnica de DRX, a temperatura ambiente, y la técnica de refinamiento Rietveld (software Fullprof). El estudio permitió demostrar que para estequiometrias con  $x < 0,13$  la fase es pura y, para estequiometrias superiores aparece una segunda fase. La respuesta magnética fue analizada por medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo aplicado, evidenciando un comportamiento antiferromagnético a bajas temperaturas.

Las muestras con  $x=0,08, 0,10$  y  $0,12$ , fueron producidas con tres condiciones diferentes en la etapa de sinterización. Las muestras producidas a una tasa de calentamiento de  $2,5$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  muestran un comportamiento magnético similar al de las muestras producidas a una tasa de  $1,8$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a este grupo de muestras se le realizó una caracterización estructural y magnética por medio de difracción de neutrones (realizadas en el Institut Max von Laue – Paul Langevin ILL) y refinamiento Rietveld; observando una transición estructural de un grupo ortorrómbico ( $Pnma$ ) a uno monoclinico ( $P2_1/m$ ) y, una transición magnética asociada con las inflexiones presentes en las curvas de magnetización. Éstas medidas permitieron realizar un seguimiento en la evolución de los parámetros estructurales en función de la temperatura.

## ABSTRACT

We show the results about production of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0.07 < x < 0.34$ ) system, synthesized by the solid state reaction method. The samples were structurally characterized by XRD technique, at room temperature, and the Rietveld refinement technique (Fullprof software). The study allowed to prove that stoichiometries with  $x < 0.13$  are pure phase and for higher stoichiometries a second phase appears. The magnetic response was analyzed by magnetization measurements as a function of temperature and applied field, showing antiferromagnetic behavior at low temperatures.

The samples with  $x = 0.08, 0.10$  and  $0.12$ , were produced with three different conditions in the sintering step. The samples produced at a heating rate of  $2.5^\circ \text{C}/\text{min}$  shows a similar magnetic behavior in comparison with samples produced at a rate of  $1.8^\circ \text{C}/\text{min}$ , this group of samples was structurally and magnetically characterized by neutron diffraction technique (performed in the Institut Max von Laue - Paul Langevin ILL) and Rietveld refinement; observing a structural transition from an orthorhombic group ( $Pnma$ ) to monoclinic ( $P2_1/m$ ), and magnetic transition was associated with inflections observed in the magnetization curves. These measures allowed tracking the evolution of the structural parameters as a function of temperature.

# Agradecimientos

*A Dios por permitirme estar aquí.*

*A los profesores Carlos Arturo Parra Vargas, Armando Sarmiento por su orientación, acompañamiento, apoyo y oportunidades brindadas.*

*A la profesora Aura Janeth Barón por sus contribuciones.*

*Al profesor Carlos Frontera Beccaria por su tiempo y ayuda en el análisis de datos de difracción de neutrones.*

*A la Dirección de Investigaciones de la U.P.T.C.*

*Al programa Jóvenes Investigadores, Colciencias.*

*Al laboratorio de Rayos X de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y laboratorio de Rayos X de la Universidad Nacional.*

*A los grupos Física de Materiales y Superficie Electroquímica y Corrosión.*

*Al Institut Max von Laue – Paul Langevin (ILL) por permitir la realización de los experimentos de difracción de neutrones.*

*Al Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) por permitir la realización de los experimentos de resistividad eléctrica.*

*A mis amigos y compañeros por su amistad y colaboración.*

*A mi familia por su apoyo incondicional.*

## CONTENIDO

<a href="#">CAPITULO I</a>	INTRODUCCIÓN .....	13
<a href="#">CAPITULO II</a>	MARCO CONCEPTUAL .....	15
2.1	ANTECEDENTES .....	15
2.2	FUNDAMENTO TEÓRICO .....	16
2.2.1	Conceptos básicos sobre Perovskitas .....	16
2.2.2	Manganitas .....	18
2.2.3	Propiedades eléctricas de materiales .....	20
2.2.4	Momento magnético atómico .....	20
2.2.5	Comportamientos magnéticos .....	21
2.2.5.1	Diamagnetismo .....	21
2.2.5.2	Paramagnetismo .....	21
2.2.5.3	Ferromagnetismo .....	24
2.2.5.4	Antiferromagnetismo .....	25
2.2.5.5	Ferrimagnetismo .....	26
2.2.6	Interacciones de intercambio .....	26
2.2.6.1	Doble Intercambio.....	26
<a href="#">CAPITULO III</a>	TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	30
3.1	PRODUCCIÓN DE MUESTRAS.....	30
3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y NEUTRONES .....	30
3.3	REFINAMIENTO RIETVELD.....	31
3.4	MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN .....	34
3.5	MEDIDAS DE RESISTIVIDAD .....	36

<a href="#"><u>CAPITULO IV</u></a> RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ( $0,07 < x < 0,34$ ).....	38
4.2 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 1.....	41
4.2.1 Difracción de rayos X.....	41
4.2.2 Medidas de magnetización.....	46
4.2.3 Medidas de resistencia eléctrica.....	48
4.3 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 2.....	50
4.3.1 Difracción de neutrones.....	50
4.3.2 Medida Magnética.....	59
4.4 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 3.....	60
4.5 RESULTADOS GENERALES.....	61
CONCLUSIONES.....	64
ANEXOS.....	66
ANEXO 1 RESULTADOS DE REFINAMIENTO RIETVELD DE RAYOS X.....	66
ANEXO 2 RESULTADOS DE MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN.....	69
ANEXO 3 RESULTADOS DE MEDIDAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA.....	72
ANEXO 4 RESULTADOS DE REFINAMIENTO RIETVELD DE NEUTRONES.....	74
ANEXO 5 ARTÍCULO PUBLICADO CON LAS MEDIDAS REALIZADAS PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL TERCER MÉTODO DESCRITO EN LA FIGURA 4.380.....	87
ANEXO 6 PROPUESTA APROBADA POR EL ILL.....	87
ANEXO 7 PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE LA FORMACIÓN DEL CURSO DE MAESTRÍA.....	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

# Índice de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de fases de $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ [2].....	16
Figura 2.2 Estructura ideal de la estructura perovskita.....	18
Figura 2.3 Esquema de los octaedros $\text{BO}_6$ en la estructura perovskita.....	18
Figura 2.4 Esquema desdoblamiento del orbital $3d$ [2].....	19
Figura 2.5 Esquema diagrama de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores.....	20
Figura 2.6 Comportamiento tipo Curie-Weiss.....	23
Figura 2.7 Esquema curva de histéresis de un material ferromagnético .....	25
Figura 2.8 Esquema de la influencia en los niveles energéticos del efecto Jahn-Teller [30] .....	29
Figura 3.1 Esquema medida ZFC-FC.....	35
Figura 3.2 a) Esquema criostato equipo Versalab b) Esquema sistema de enfriamiento equipo Versalab [32] .....	36
Figura 3.3 Esquema PPMS.....	37
Figura 3.4 Esquema de la geometría de los contactos para el empleo de la técnica de 4 puntas.....	37
Figura 4.1 Esquemas proceso de producción de muestras.....	39
Figura 4.2 Esquemas del proceso de producción de muestras caracterizadas por difracción de neutrones.....	40
Figura 4.3 Esquema proceso de producción de muestras reportadas en el anexo 5. ....	40
Figura 4.4 Difractogramas de rayos X para las muestras $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ( $x=0,08, 0,09, 0,10, 0,12, 0,20, 0,25$ y $0,33$ ) tomados a temperatura ambiente. ....	42



Figura 4.5 a) Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ b) Esquema de octaedros de la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ según refinamiento.....	44
Figura 4.6 Resultado del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_3$ .....	45
Figura 4.7. Parámetros de red en función del dopaje. ....	45
Figura 4.8 Medidas de magnetización a) en función de la temperatura en el modo ZFC-FC a 1 kOe y b) en función del campo a $T=50\text{K}$ para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	47
Figura 4.9 Medida de magnetización ZFC-FC para la muestra $\text{CaMn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_3$ .....	47
Figura 4.10 Ajuste tipo Curie-Weiss en la rama ZFC a 1 kOe para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	48
Figura 4.11 Medida de resistencia eléctrica en función de la temperatura con y sin campo aplicado, para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	49
Figura 4.12 Medida de resistencia eléctrica en función del inverso de la temperatura para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	50
Figura 4.13 Medida de resistencia eléctrica en función del inverso de la raíz cuarta de la temperatura para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	50
Figura 4.14 Superposición de los difractogramas de neutrones para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ en representación 3D.....	51
Figura 4.15 Superposición de los difractogramas de neutrones para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ en representación de contorno.....	51
Figura 4.16 Desplazamiento y ensanchamiento de las reflexiones producidas por los planos (122), (221) y (202).....	52
Figura 4.17 Pico que indica la presencia de un ordenamiento antiferromagnético .....	53
Figura 4.18 Difractogramas de neutrones correspondientes a la presencia de las dos fases estructurales y una fase magnética que se evidencia a baja temperatura.....	53
Figura 4.19 Variación de los parámetros de red en función de la temperatura para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	54
Figura 4.20 Variación del volumen de la celda unidad en función de la temperatura.....	55

Figura 4.21 a) Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ b) Esquema de octaedros con representación de la orientación de los momentos magnéticos según refinamiento a 4 K.....	56
Figura 4.22 a) Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ b) Esquema de octaedros según refinamiento a 256 K.....	56
Figura 4.23 a) Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ b) Esquema de octaedros con representación según refinamiento a 320 K.....	57
Figura 4.24 Representación de los momentos magnéticos de los átomos de Mn en la celda unidad a 5 K para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ .....	57
Figura 4.25 Distancias de enlace Mn-O, con los oxígenos ecuatoriales, de los dos octaedros para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ en la fase monoclinica.....	58
Figura 4.26 Medidas de magnetización ZFC-FC a 1 kOe para la muestra $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ producida por el método descrito en la figura 4.2.....	59
Figura A1. Refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$ .....	66
Figura A2. Refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$ .....	67
Figura A3. Refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ .....	67
Figura A4. Refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$ .....	67
Figura A5. Refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$ .....	68
Figura A6 Medida de magnetización ZFC-FC a 1 kOe para la muestra con dopaje a) $x=0,09$ b) $x=0,10$ c) $x=0,12$ d) $x=0,25$ e) $x=0,33$ .....	69
Figura A7 Inverso de la susceptibilidad y ajuste tipo Curie-Weiss para muestras con dopaje a) $x=0,09$ b) $x=0,10$ c) $x=0,12$ d) $x=0,20$ e) $x=0,25$ f) $x=0,33$ .....	70
Figura A8 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestras con dopaje a) $x=0,09$ b) $x=0,10$ c) $x=0,12$ d) $x=0,20$ e) $x=0,25$ f) $x=0,33$ .....	72
Figura A9 Logaritmo de la resistencia en función del inverso de la raíz cuarta de la temperatura para muestras con dopaje a) $x=0,09$ b) $x=0,10$ c) $x=0,12$ d) $x=0,20$ e) $x=0,25$ f) $x=0,33$ .....	73
Figura A10 a) Difractogramas de neutrones superpuestos para la muestra con dopaje $x=0,1$ en 3D b) evolución de la reflexión (202) en función de la temperatura y ángulo $2\theta$	

que muestra la transición estructural c) pico característico del ordenamiento antiferromagnético observado en la difracción de neutrones. ....	74
Figura A11 a) Difractogramas de neutrones superpuestos para la muestra con dopaje $x=0,12$ en 3D b) evolución de la reflexión (202) en función de la temperatura y ángulo $2\theta$ que muestra la transición estructural c) pico característico del ordenamiento antiferromagnético observado en la difracción de neutrones. ....	75
Figura A12 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$ a 11 K.....	76
Figura A13 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$ a 253 K.....	76
Figura A14 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$ a 320 K.....	76
Figura A15 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ a 9 K.....	77
Figura A16 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ a 255 K.....	77
Figura A17 Resultado del refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ a 319 K.....	77
Figura A18 Variación del volumen de la celda unidad en función de la temperatura para la muestra a) $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$ b) $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ .....	78

# Índice de tablas

<u>Tabla 3.1 Términos que pueden ser refinados en el método Rietveld</u> .....	32
<u>Tabla 3.2 Parámetros de bondad del ajuste en FullProf</u> .....	33
<u>Tabla 4.1 Pureza de los óxidos precursores empleados</u> .....	38
<u>Tabla 4.2 Muestras producidas por los diferentes procesos</u> .....	41
<u>Tabla 4.3 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra <math>\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3</math></u> .....	43
<u>Tabla 4.4 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra <math>\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3</math></u> .....	43
<u>Tabla 4.5 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra <math>\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3</math></u> .....	43
<u>Tabla 4.6 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra <math>\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3</math></u> .....	44
<u>Tabla 4.7 Porcentaje de las fases para <math>x=0,20, 0,255</math> y <math>0,33</math></u> .....	44
<u>Tabla 4.8 Temperaturas de transición obtenidas por las medidas de magnetización ZFC-FC y magnetones efectivos calculados mediante el ajuste tipo Curie-Weiss</u> .....	48
<u>Tabla 4.9 Relación de la Temperatura con los picos de difracción</u> .....	52
<u>Tabla 4.10 Temperaturas de transición estructural y magnética según los difractogramas de neutrones</u> .....	58
<u>Tabla 4.11 Resultados del refinamiento Rietveld obtenidos en el programa GSAS, las muestras fueron indexadas en un grupo <math>Pnma(\#62)</math></u> .....	60
<u>Tabla 4.12 Temperaturas <math>T_N</math> y <math>T_E</math> obtenidas de las medidas de magnetización</u> .....	60
<u>Tabla 4.13 Temperaturas de transición estructural y magnética par los tres grupos de muestras. Para el segundo y tercer grupo de muestras los datos se obtuvieron de las medidas de magnetización, para el primer grupo de muestras se obtuvo de las medidas de difracción de neutrones</u> .....	61
<u>Tabla A1 Resultados del refinamiento Rietveld para las muestras con dopaje <math>x=0,20, 0,25</math> y <math>0,33</math></u> .....	68
<u>Tabla A2 Indicadores de calidad del ajuste para los refinamientos Rietveld mostrados</u> ..	79

# CAPÍTULO I:

## INTRODUCCIÓN

Los materiales con estructura perovskita fueron descubiertos por Gustave Rose en 1830, ésta corresponde a la estructura particular en que cristaliza el titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) [1]. Desde entonces se ha incrementado el número de investigaciones relacionadas debido a la gran variedad de propiedades de interés científico y tecnológico que se pueden presentar al realizar sustituciones en la posición de los elementos Ca ó Ti con pequeños cambios estequiométricos. Dentro de las propiedades de interés se encuentra la aparición de magnetoresistencia colosal, la cual fue reportada en los años 90 [2] y el reporte de propiedades superconductoras [1], entre otras.

En particular, los cerámicos tipo manganita, con forma  $\text{AMnO}_3$  presentan comportamientos interesantes; tales como: el ordenamiento de carga, ordenamiento orbital, ordenamiento de spin y separación de fases [2]. Sus propiedades particulares se pueden influenciar dopando el material y/o variando la temperatura de síntesis. Además de las propiedades intrínsecas adquiridas por el material, el método de producción influye en sus propiedades físicas (entre ellas la granulometría), las cuales a su vez intervienen en fenómenos de mayor interés que pueden llegar a desarrollar estos materiales. En particular la manganita  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,02 < x < 0,12$ ) ha sido producida en forma de monocristal por el método de “floating-zone” [3], mostrando ser un material magnetoresistivo y con ordenamiento de carga [4].

En el presente trabajo se reporta la producción del sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,08 < x < 0,33$ ) por el método de reacción en estado sólido. Para dopajes entre  $0,08 < x < 0,12$  el sistema presenta una fase pura que cristaliza en una estructura ortorrómbica de grupo espacial  $Pnma$  a temperatura ambiente. Entre dopajes con  $0,15 < x < 0,33$  la muestra presenta una segunda fase, la cual se identificó como  $\text{CaMoO}_4$ . El análisis estructural se realizó a través de difracción de rayos X y difracción de neutrones aplicando el método Rietveld a temperatura ambiente; estos resultados se describen en el apartado 1 y 2 del capítulo 3. Para las muestras que presentaron fase pura ( $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$ ), se estudió la respuesta estructural entre 5 K y 320 K mediante difracción de neutrones, aplicando refinamiento Rietveld con el objeto de realizar seguimiento a los parámetros de red.

Las medidas de magnetización para todo el sistema se realizaron en función de la temperatura en el rango de 50 K - 300 K en el modo ZFC-FC (zero field cooled – field cooled) y, en función del campo a 50 K y 300 K. Por último, las medidas de resistencia eléctrica fueron tomadas de 20 K a 300 K con y sin campo magnético aplicado, en comparación con las muestras monocristalinas reportadas por A. Maignan y colaboradores, que evidencian magnetoresistencia colosal, las muestras policristalinas producidas en este trabajo no presentan éste fenómeno.

# CAPÍTULO II:

## MARCO CONCEPTUAL

### 2.1 ANTECEDENTES

La preparación de la manganita  $\text{CaMnO}_3$  ha sido reportada desde 1950 [5]. Sobre éste sistema se han realizado estudios teóricos y experimentales con sustituciones en las posiciones del átomo de calcio para sistemas de la forma  $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [6-13] (donde R es un lantánido), al igual que sustituciones en las posiciones del manganeso de la forma  $\text{CaMn}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$  [3, 14-19]; además se han analizado sistemas con deficiencias de oxígeno en la estructura, de la forma  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  [20-21].

Dentro de los primeros trabajos sobre manganitas se encuentra el reporte de propiedades ferromagnéticas en el sistema  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ . En los años 90 la comunidad retomó interés en este tipo de materiales cuando se reportó la existencia de la variación de la resistencia eléctrica con la aplicación de campos magnéticos en un factor de  $10 \times 10^7$ , fenómeno que se denominó magnetorresistencia colosal, MCR [2]. De acuerdo al dopaje en las manganitas se puede presentar un complejo y extenso diagrama de fases donde el material exhibe una gran variedad de propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, presentando coexistencia entre éstas, incluso en monocristales de alta pureza. Un ejemplo de ello es la existencia de estados aislantes que pueden ser paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos; aunque se han realizado varios trabajos al respecto, a la fecha no hay un entendimiento completo del origen de este comportamiento [2].

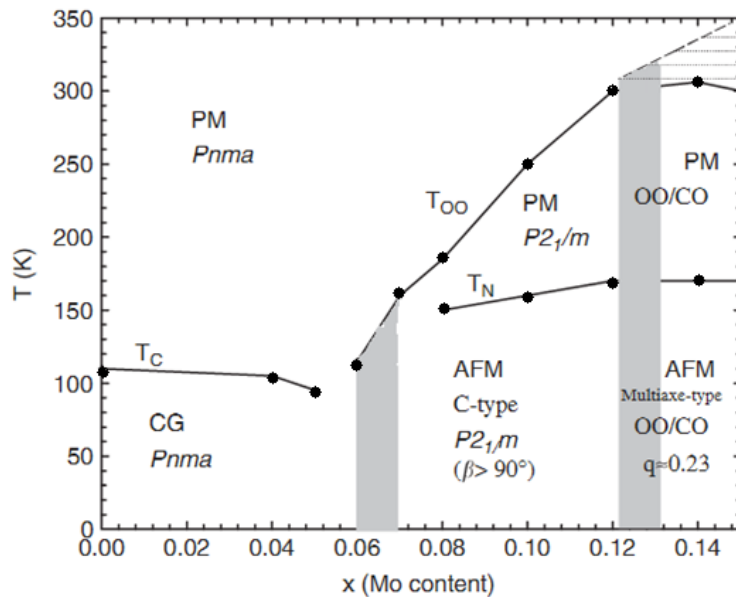
Recientemente M. Miclau y colaboradores [3] crecieron algunos monocristales de la perovskita  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 0,15$ ), en el diagrama de fases (*Figura 2.1*) se muestran diferentes comportamientos de este compuesto de acuerdo al contenido de molibdeno. A bajas concentraciones de molibdeno el sistema exhibe magnetorresistencia colosal. A medida que la concentración de molibdeno aumenta se reportan comportamientos de tipo vidrio de espin (spin-glass), orden orbital (orbital-ordering OO) y orden de carga (charge-ordering CO). Desde el punto de vista estructural se definen dos regiones, la primera corresponde a la estructura tipo  $Pnma$  y la segunda a una estructura tipo  $P21/m$ . En la segunda región se han reportado otras dos secciones una donde se presenta el fenómeno de

orden orbital y orden de carga (OO/CO) entre  $0,013 < x < 0,015$  y otra donde no presenta orden de carga (región excluida en la *Figura 2.1*) [2].

Desde el punto de vista magnético para  $0,08 < x < 0,12$ , las medidas de susceptibilidad magnética muestran una transición de un estado paramagnético (PM) a uno antiferromagnético (AFM) en la región  $P2_1/m$ . Para  $0,0 < x < 0,06$  se evidencia una transición de un estado paramagnético (PM) a un estado ferromagnético (FM) débil [2].

En el presente trabajo se reporta la producción de muestras policristalinas del sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,33$ ) por el método de reacción en estado sólido. Las muestras con dopaje  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$  se produjeron con el fin de tener un punto de comparación con las muestras monocristalinas reportadas por M. Miclau y colaboradores [3].

Figura 2.1 Diagrama de fases de  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  [2]



## 2.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.2.1 Conceptos básicos sobre Perovskitas

Los materiales tipo perovskita son aquellos que presentan la misma estructura del  $\text{CaTiO}_3$  este mineral que cristaliza en un sistema ortorrómbico. La fórmula química básica de las perovskitas ideales tiene la forma  $\text{ABO}_3$ , donde A y B son cationes y X un anión. La estructura cristaliza en un grupo cúbico  $Pm-3m$  [22]. El catión A posee un radio iónico mayor que el catión B y se ubica en el centro de un cubo, mientras que el catión B se



encuentra en las esquinas del cubo (estructura cúbica e ideal de la perovskita, *Figura 2.2*). El anión X se ubica en el centro de las aristas, los cuales forman octaedros donde el catión B se encuentra en el centro de éste (*Figura 2.3*). Cuando los radios iónicos de los cationes A y B son muy distintos la estructura ideal puede distorsionarse, lo cual puede producir un desplazamiento del catión B del centro del octaedro modificando las propiedades físicas del material, éste grado de distorsión puede ser expresado por el factor de tolerancia  $t$  propuesto por Goldschmidt [23]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios de los cationes A y B, respectivamente, y  $r_X$  el radio del anión.

En el caso de la estructura cúbica el factor de tolerancia es 1 [23]. Cuando el valor de  $t$  es menor de uno, los enlaces B-O están bajo compresión y los enlaces A-O bajo tensión, el estrés provocado en la estructura cristalina es disminuido por la rotación de los octaedros  $BO_6$  lo cual origina un cambio en la estructura cristalina hacia grupos ortorrómbicos y tetragonales, principalmente. Cuando el valor de  $t$  es mayor de uno, los enlaces B-O están bajo tensión y los enlaces A-O bajo compresión, bajo esta circunstancia los enlaces B-O-B permanecen en  $180^\circ$  pero el enlace B-O puede presentar una energía potencial de pozo doble, el estrés provocado en la estructura cristalina puede ser disminuido por un cambio en la estructura cristalina hacia un grupo hexagonal [23]. En general hay tres causas principales de la distorsión de la perovskita de su estructura ideal: la distorsión de los octaedros, el desplazamiento de los cationes dentro de los octaedros y la inclinación de los octaedros [22]

Aparte de las estructuras tipo perovskita ideal ( $ABX_3$ ) existen algunas variaciones, entre las más comunes se encuentran las perovskitas dobles  $A_2BB'X_6$ ,  $AA'B_2X_6$  y las perovskitas no estequiométricas  $AA'BB'X_{6-\delta}$ . [23]

Figura 2.2 Estructura ideal de la estructura perovskita

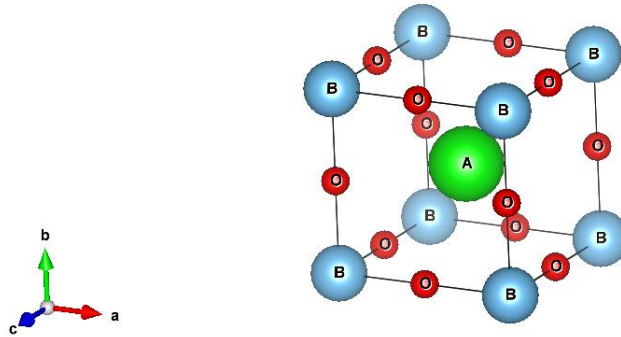
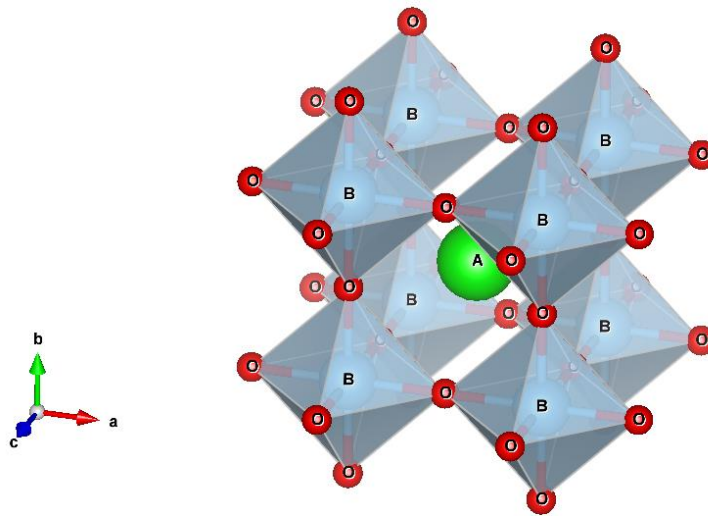


Figura 2.3 Esquema de los octaedros BO<sub>6</sub> en la estructura perovskita



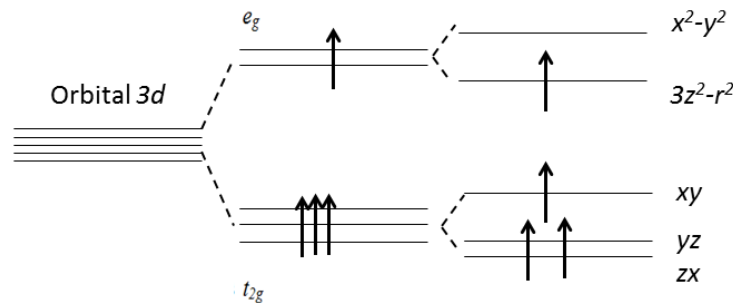
### 2.2.2 Manganitas

Las manganitas son compuestos de manganeso con valencia mixta que poseen la forma  $AMnO_3$ , las cuales presentan la forma de una perovskita ideal, algunos ejemplos de estos compuestos son el  $LaMnO_3$ ,  $CaMnO_3$  [2]. Los reportes de las manganitas se encuentran desde 1950 con el trabajo de G. H. Jonker y J. H. van Santen quienes evidenciaron propiedades ferromagnéticas en el  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ , donde Ln es una tierra rara y A un catión alcalino [5]. El gran interés en este tipo de materiales surgió a partir de 1994 con el trabajo de Jin y colaboradores [24]. Quienes mostraron por primera vez el fenómeno de magnetorresistencia colosal (MRC) en el compuesto  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  [25]. Debido a este comportamiento y la gran variedad de propiedades electrónicas, magnéticas y rico diagrama de fases; las manganitas son materiales importantes desde el punto de vista científico y tecnológico [2]. Entre las múltiples propiedades que las manganitas pueden exhibir, sobresalen la existencia de fases aislantes que pueden ser paramagnéticas (PI),

ferromagnéticas (FI) o anti ferromagnéticas (AFI). También se pueden presentar fases metálicas paramagnéticas (PM) y ferromagnéticas (FM) [2]. Una característica importante es que en diferentes estados eléctricos y magnéticos pueden coexistir en diferentes regiones en la misma muestra fenómeno que ha recibido el nombre de separación de fases.

La configuración electrónica del manganeso es  $[\text{Ar}]3d^54s^2$ , en ésta el orbital d se desdobra en dos: dos orbitales  $e_g$  degenerados ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) de mayor energía que tres orbitales  $t_{2g}$  degenerados ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ ) debido a las tensiones del campo cristalino [2].

Figura 2.4 Esquema desdoblamiento del orbital  $3d$  para el ion  $\text{Mn}^{3+}$  [2]



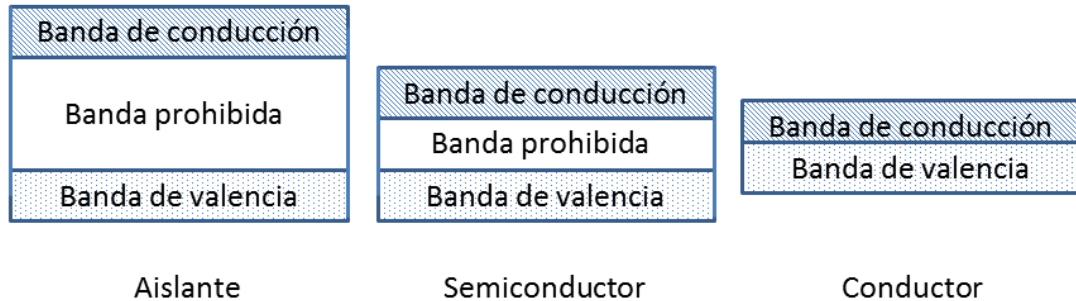
Los tres orbitales  $t_{2g}$  acomodan un electrón cada uno, y uno de los dos orbitales  $e_g$  acomoda un electrón. Debido al fuerte acoplamiento de Hund, los electrones de los orbitales  $t_{2g}$  forman un “núcleo de spin” con  $S=3/2$ , mientras que el electrón en el orbital  $e_g$  es libre de saltar en el cristal, además debido a la distorsión John-Teller los niveles se desdoblan aún más, esto en el caso del ión  $\text{Mn}^{3+}$  cuando está dentro del octaedro formado por 6 oxígenos (figura 2.4) [2].

Las manganitas se pueden clasificar en manganitas de ancho de banda baja, media y alta, según la amplitud de movimiento del electrón en el orbital  $e_g$ . Una de las principales características que presentan las manganitas de banda alta es la alta temperatura de Curie [2]. Las manganitas de banda media presentan MCR y temperaturas de Curie bajas, presenta fase ferromagnética metálica en un rango amplio de estequiometrías. Las manganitas de banda baja presentan característica aislante por encima de la temperatura de Curie, además la fase metálica solo aparece cuando el material es sometido a un campo magnético externo. Al estudiar el diagrama de fases se pueden encontrar: “Canted” aislantes, aislantes ferromagnéticos, aislantes paramagnéticos, metales paramagnéticos, metales ferromagnéticos, metales antiferromagnéticos, separación de fases, aislantes con orden de carga, orden de espín, orden orbital [2].

### 2.2.3 Propiedades eléctricas de materiales

Una propiedad eléctrica importante en los materiales es la respuesta de los electrones cuando son sometidos a un campo eléctrico. Históricamente el modelo de electrón libre de los metales permitió comprender la respuesta de propiedades físicas como la conductividad eléctrica en los mismos. El desarrollo del modelo de bandas de energía permite explicar las diferencias entre los materiales aislantes, metálicos, semimetálicos y semiconductores. En este modelo el aspecto primordial está en la forma en que existe la banda de valencia y la banda de conducción separados por un gap de energía, en la figura 2.5 se observa el esquema que presentan estas bandas en cada tipo de material [26].

Figura 2.5 Esquema diagrama de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores a  $T=0$  K.



### 2.2.4 Momento magnético atómico

Para describir el momento magnético atómico  $\vec{\mu}$  es necesario considerar la contribución del spin (a través del momento angular de spin  $\vec{S}$ ) y el movimiento orbital del electrón (a través del momento angular orbital total  $\vec{L}$ ) en el átomo, así como sus interacciones, la información de  $\vec{S}$  y  $\vec{L}$  están contenidos en el momento magnético total a través del momento angular total  $\vec{J}$  de la forma [27]:

$$\vec{\mu} = -g_L \mu_B \vec{J} \quad (2)$$

donde  $g_L$  es el factor de Landé,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr y  $J$  el momento angular total. Los valores de  $J$  están determinados por las reglas de Hund [27].

## 2.2.5 Comportamientos magnéticos

### 2.2.5.1 Diamagnetismo

En los materiales que no poseen un momento magnético atómico la susceptibilidad magnética relativa es pequeña ( $\sim 10^{-5}$ ) y negativa, el comportamiento se explica con base al movimiento de los electrones orbitales debido a la inducción electromagnética causada por la interacción con un campo magnético externo en el orbital, en el caso de metales diamagnéticos los electrones de la banda de conducción son responsables del diamagnetismo. La magnetización y susceptibilidad pueden escribirse como [28]:

$$M = -\frac{\mu_0^2 e^2}{6m} a^2 H \quad (3)$$

$$\chi = -\frac{(N/V)\mu_0^2 e^2 Z}{6m} \overline{a^2} H \quad (4)$$

Donde  $a$  es el radio de una esfera, en cuya superficie se considera están distribuidos los electrones del átomo,  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío,  $e$  la carga del electrón,  $m$  la masa del electrón,  $H$  es el campo magnético externo aplicado,  $N/V$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $Z$  es el número de electrones orbitales y  $\overline{a^2}$  es el promedio para todos los electrones orbitales. Las anteriores expresiones se ajustan bien para los átomos cuyos últimos niveles de energía se encuentran completos [28].

### 2.2.5.2 Paramagnetismo

El paramagnetismo es un fenómeno que se presenta en materiales que tienen momentos magnéticos netos, los cuales se encuentran débilmente acoplados entre sí, la energía térmica hace que éstos se alineen de forma aleatoria. Cuando un campo magnético es aplicado los momentos comienzan a alinearse aunque sólo una fracción de ellos lo hace en dirección del campo magnético [25].

En un material la presencia de un momento magnético neto depende de sus propiedades electrónicas y estructurales, por ejemplo, en algunas sales de elementos de transición el catión tiene un momento magnético resultante debido a que la capa  $d$  se encuentra parcialmente llena y separados espacialmente por los iones lo cual asegura una interacción débil entre los momentos de cationes adyacentes [25].

Un hecho interesante es que todos los materiales ferromagnéticos son paramagnéticos por encima de la temperatura de Curie. A bajos campos la susceptibilidad es aproximadamente constante en un material paramagnético:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (5)$$

En términos generales la susceptibilidad puede variar con el inverso de la temperatura o ser independiente de ésta, en el primer caso la susceptibilidad es explicada a través del modelo de momentos localizados de Langevin y en el segundo caso la susceptibilidad es explicada con el modelo de paramagnetismo de Pauli. De acuerdo al modelo de Langevin para el paramagnetismo, la magnetización puede ser expresada como:

$$M = NmL(\alpha) \quad (6)$$

El modelo de Langevin asume que los momentos magnéticos no interactuantes en los sitios atómicos se encuentran orientados aleatoriamente debido a su energía térmica. La susceptibilidad en este caso está dada por la expresión:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7)$$

Donde  $C = Nm^2 / 3k_B$  es una constante (constante de Curie,  $N$  es el número de momentos magnéticos que contribuyen a la magnetización paralela al campo magnético,  $m$  es la magnitud del momento magnético,  $k_B$  es la constante de Boltzman) y  $T$  la temperatura en kelvin. La susceptibilidad dada por la expresión (7) se conoce como ley de Curie. Una forma de escribir la ecuación (7) teniendo en cuenta la cuantización de los momentos magnéticos es:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \quad (8)$$

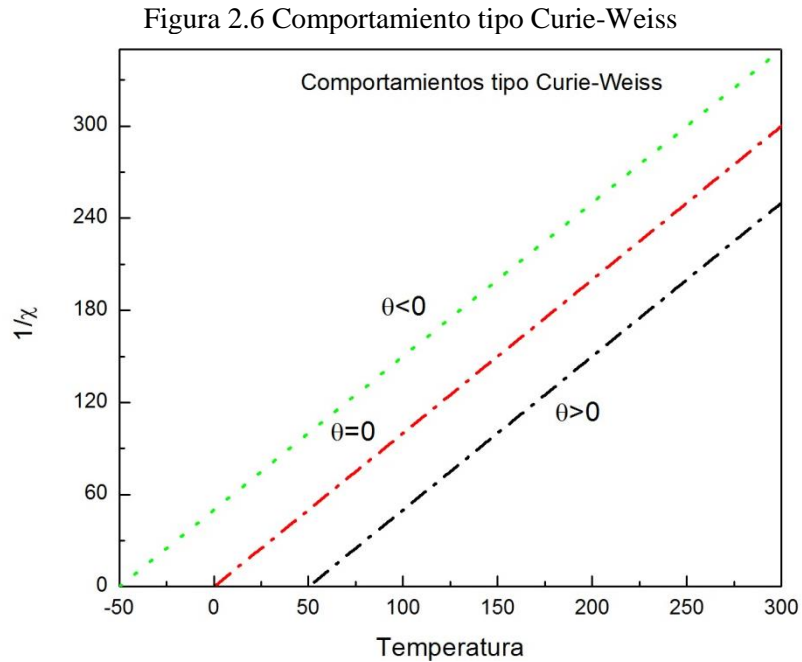
Donde  $g$  es el factor-g microscópico de Lande,  $J$  es el momento angular,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. En el sistema internacional de unidades la constante de Curie es:

$$C = \frac{Nm_{eff}^2}{3k_B T} \quad (9)$$

Donde  $m_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$  es el momento magnético efectivo.

Aunque la relación (7) se cumple para algunos materiales, otros exhiben un comportamiento diferente; obedecen a la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (10)$$



Weiss explicó el comportamiento asumiendo una interacción interna entre los momentos magnéticos localizados, el cual llamó campo molecular [29], en la figura 2.6 se observa el comportamiento del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, según la relación (10), para 3 valores distintos de  $\theta$  (Temperatura de Curie-Weiss), la cual está

relacionada con la magnitud de la interacción de los momentos, si  $\theta > 0$  se presenta una interacción ferromagnética y si  $\theta < 0$  se presenta una interacción antiferromagnética.

El paramagnetismo de Pauli se debe a que el momento magnético de los electrones en la banda de conducción se puede alinear con el campo aplicado, la susceptibilidad es casi independiente de la temperatura o casi nula en algunos casos, utilizando el modelo del electrón libre, la susceptibilidad está dada por [25, 29]:

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 (N/V)}{E_F} \quad (11)$$

donde  $N/V$  es el número de electrones por unidad de volumen en el material y  $E_F$  la energía de Fermi.

### 2.2.5.3 Ferromagnetismo

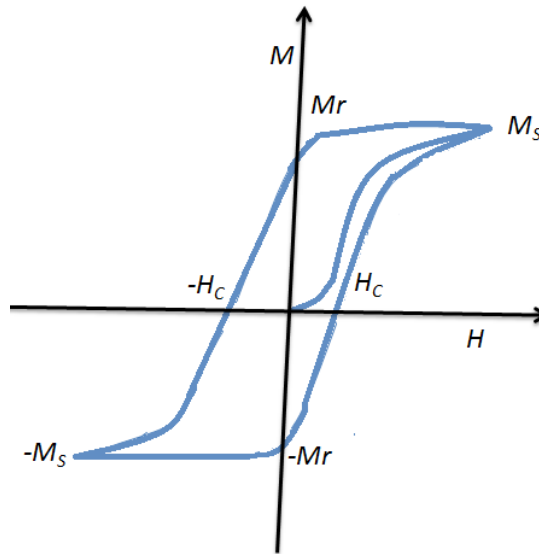
El ferromagnetismo es un fenómeno observado en algunos materiales que presentan magnetización espontánea [30], la cual puede aparecer cuando el material no está sometido a algún campo magnético externo [23]. Los materiales poseen momentos magnéticos dipolares que interactúan entre sí fuertemente tendiendo a alinearse en la misma dirección [25]. Este comportamiento se presenta en una región determinada por debajo de una temperatura  $T_C$ , temperatura de Curie, por encima de ésta el material presenta un comportamiento paramagnético [23], cuyo comportamiento puede ser descrito por la expresión (7) en donde  $T_C$  es aproximadamente  $\theta$  [25]. Una característica fundamental en un material ferromagnético es la respuesta de la magnetización cuando el material es sometido a un campo magnético [30]. En la *Figura 2.7* se presenta la respuesta típica de la curva  $M-H$  para un ferromagneto.

En primer lugar se observa que la respuesta magnética debido a la aplicación de un campo magnético es irreversible, esta curva recibe el nombre de curva de histéresis magnética. Comenzando la curva el material no presenta una magnetización neta, a medida que se incrementa el campo  $H$  en dirección positiva el material se magnetiza y presenta un valor de magnetización  $M_S$ , valor a partir del cual la magnetización es univaluada, este valor recibe el nombre de magnetización de saturación. Al disminuir el campo  $H$  en dirección negativa la curva se divide a partir de  $M_S$ , cuando el campo aplicado  $H$ , es cero el material conserva un valor de magnetización  $M_r$  o magnetización remanente, cuando el campo aplicado  $H$ , sigue disminuyendo, llega un momento para un valor particular  $H_C$ , campo



coercitivo, donde la magnetización del material es cero. Si el campo disminuye se llega a un valor donde la magnetización vuelve a ser univaluada,  $-M_s$ , aumentando ahora el valor del campo aplicado  $H$  hasta cero el material vuelve a presentar un valor de magnetización  $-M_r$ , hasta que al aumentar el campo vuelve el material a presentar el valor de magnetización  $M_s$ . Dependiendo del valor del campo coercitivo el material es clasificado como duro o suave [23, 25].

Figura 2.7 Esquema curva de histéresis de un material ferromagnético



Las observaciones experimentales de Weiss le permitieron dar una explicación del comportamiento ferromagnético en términos de un campo molecular fuerte lo suficientemente alto para magnetizar el material aún en ausencia de un campo magnético externo nulo [25]. Donde  $N$  es el número total de momentos magnéticos,  $m$  es el valor del momento magnético dipolar,  $L(\alpha)$  se denomina la función de Langevin [25].

#### 2.2.5.4 Antiferromagnetismo

En los materiales antiferromagnéticos no se presenta una magnetización espontánea debido a que los espines adyacentes se ordenan de forma anti-paralela entre ellos, por lo cual sus momentos magnéticos se cancelan, presentando una respuesta magnética es débil. Cuando el material se somete a un campo magnético externo el ordenamiento magnético se conserva, al incrementar la temperatura este ordenamiento tiende a cambiar aumentando la susceptibilidad, cuando se alcanza una cierta temperatura crítica (temperatura de Neel) el

ordenamiento es totalmente destruido y el comportamiento se convierte en uno muy similar al de los materiales paramagnético [28].

### 2.2.5.5 Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos presentan una característica igual al de los materiales ferromagnéticos: en ausencia de un campo magnético externo y por debajo de una temperatura crítica pueden exhibir una magnetización neta. A nivel molecular o atómico el ordenamiento de los espines es similar al de los materiales antiferromagnéticos: se presentan 2 tipos de espines ordenados antiparalelamente con la diferencia que uno de ellos tiene un momento magnético mayor al otro [25].

## 2.2.6 Interacciones de intercambio

### 2.2.6.1 Doble Intercambio

Un modelo para explicar el ferromagnetismo es el modelo o teoría de Weiss, el cual es aplicable para electrones localizados y deslocalizados y que da una forma aproximada de la interacción coulumbiana en el formalismo cuántico descrita como [30]:

$$H = -2J\vec{S}_1 \bullet \vec{S}_2 \quad (12)$$

donde  $J$  es la integral de intercambio,  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  representa los operadores de espín.

**Teoría del campo medio:** La teoría propuesta por Pierre Weiss en 1906 es una ampliación del modelo de paramagnetismo clásico de Langeving, el modelo propone un campo molecular interno que es proporcional a la magnetización en el ferromagneto. La teoría de Weiss fue la primera en considerar un campo medio para una transición de fase [30].

**Teoría de Landau:** La teoría de Landau es un modelo de campo medio aplicable a transiciones de fases continuas o discontinuas, en donde se toma la energía libre de Landau como una expansión en serie de potencias pares de la magnetización [30].

**Interacciones de intercambio:** En la teoría de campo medio se habla de un campo medio que puede ser descrito como [30]:

$$H^i = n_w M + H \quad (13)$$

donde  $n_w$  es el coeficiente de Weiss,  $M$  es la magnetización producida por la muestra y  $H$  el campo magnético externo.

El origen de este campo medio se da en las interacciones de intercambio. En el caso de dos spines de átomos vecinos las configuraciones de spin  $\uparrow_i \uparrow_j$  y  $\uparrow_i \downarrow_j$  son energéticamente diferentes. Debido al principio de exclusión de Pauli y la naturaleza fermiónica de los electrones la función de onda total de los dos electrones debe ser antisimétrica [30] borrar última frase.

Cuando un sistema de espines tiene la posibilidad de estar en dos estados, la diferencia energética entre ellos está mediada por la integral de intercambio  $J$ , en donde Heisenberg generalizó para spines de átomos multielectrónicos el Hamiltoniano dado por la ecuación 12 [30].

Cuando  $J < 0$  indica que se presenta una interacción antiferromagnética, en el caso que  $J > 0$  indica que se presenta una interacción ferromagnética. El caso se puede generalizar para un conjunto de átomos que están presentes en una red como [30]:

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (14)$$

De este modo la interacción de intercambio entre espines son responsables del orden magnético [31].

### 2.2.6.2 Interacción de Intercambio en aislantes

**Superintercambio:** Una de las características de los aislantes es que los electrones están localizados, en algunos aislantes magnéticos los iones magnéticos están separados por iones no magnéticos, lo cual es el caso de los óxidos, en éstos los orbitales  $3d$  de los iones magnéticos están hibridados con los orbitales  $p$  del ión no magnético. En muchos casos el ión no magnético es el oxígeno, la hibridación se da entre los orbitales  $3d$  y  $2p$ . Si se da una interacción de superintercambio se forma un estado excitado. La magnitud de la energía de intercambio es menor que la energía de la interacción Coulumbiana la cual depende de la

distancia interatómica y del ángulo de enlace  $M-O-M$  (donde  $M$  es el ión magnético). En el caso de la interacción de intercambio su valor y signo depende principalmente de la ocupación y degeneramiento de los orbitales  $3d$ . Los posibles casos que se pueden dar son agrupados y se resumen en las reglas de Goodenough–Kanamori y que fueron reformuladas por Anderson [30].

### 2.2.6.3 Interacción de Intercambio en metales

**Intercambio directo:** En metales con orbital externo  $3d$  es usual describirlos en función de funciones de onda de un electrón  $d$ . El hamiltoniano con el cual se describe usualmente está dado en términos de los operadores creación y destrucción para electrones [30]. Cuando las interacciones de intercambio se presentan con la banda aproximadamente llena a la mitad se presenta un orden antiferromagnético, cuando la banda está aproximadamente llena o casi vacía se tiende a presentar un orden ferromagnético [30].

Entre los modelos de interacciones de intercambio los más conocidos son el modelo  $s-d$ , el RKKY y el de doble intercambio [30].

### 2.2.7 Campo cristalino

En un material la interacción de Coulomb entre la distribución de carga de un ión o átomo con las cargas que lo rodean en el cristal deben tomarse en cuenta, y a esta interacción es a la que se le llama interacción cristal-campo. El hamiltoniano de un ión en una estructura cristalina es escrito como:

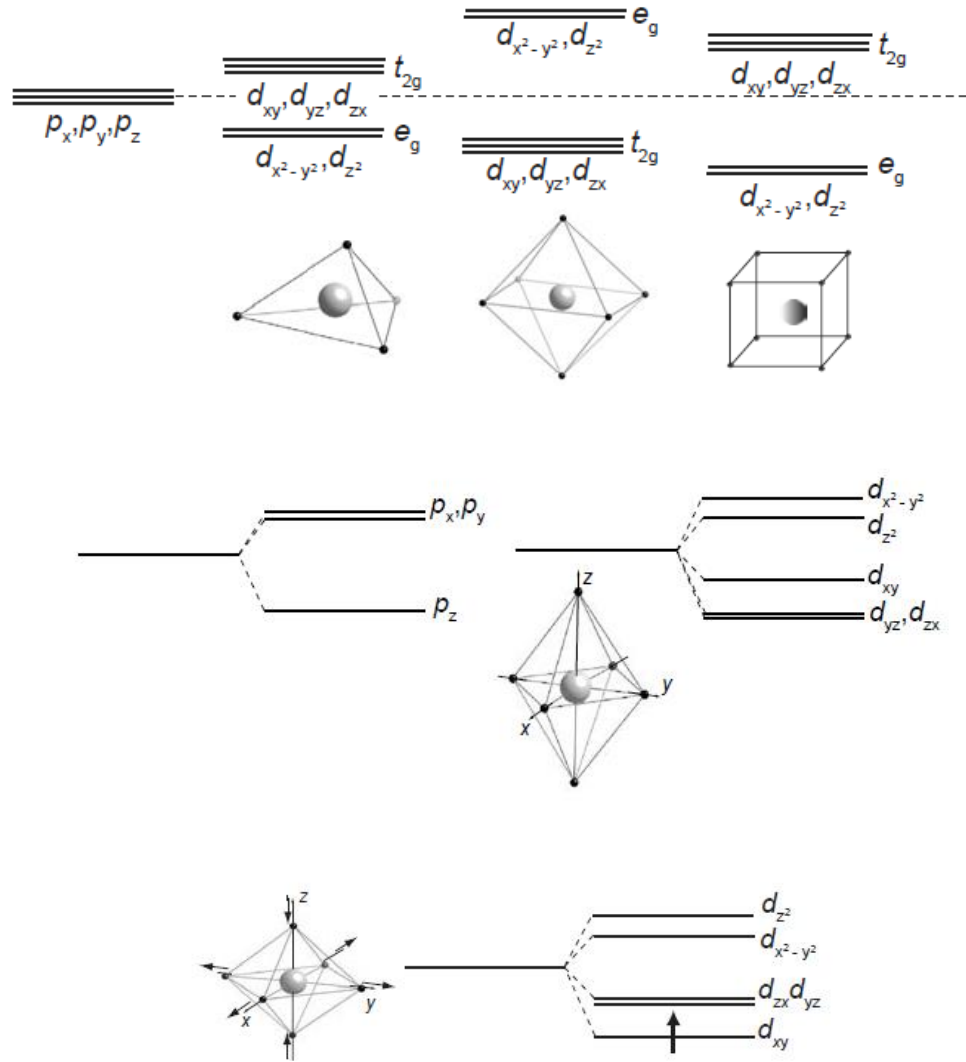
$$H = H_0 + H_{so} + H_{cf} + H_z \quad (15)$$

Donde el primer término a la derecha de la ecuación representa la interacción de Coulomb entre electrones y de electrones con núcleo. El segundo término la interacción espín-orbita, el tercero la interacción cristal-campo y el último término tiene en cuenta las contribuciones tipo Zeeman. El campo cristalino tiene una contribución apreciable en metales de transición  $3d$ .

En manganitas con estructura perovskita un ión magnético está rodeado por 6 átomos de oxígeno, el desdoblamiento de los orbitales  $3d$  se atribuye al efecto electrostático de los iones de oxígeno que rodean el ion magnético como un efecto del campo cristalino. Para un electrón  $3d$  se desdobla de alguna manera de acuerdo a su entorno. En la figura 2.8 se

aprecia el esquema cuando se distorsiona el octaedro a lo largo de la dirección z. En configuraciones  $d^4$  y  $d^9$  un sistema con una sola carga en el nivel degenerado tiende a distorsionarse espontáneamente, éste es conocido como efecto Jahn-Teller, en la figura 2.8 se observa un ejemplo [30].

Figura 2.8 Esquema de la influencia en los niveles energéticos del efecto Jahn-Teller [30]



## **CAPÍTULO III:**

# **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### ***3.1 PRODUCCIÓN DE MUESTRAS***

El método de producción empleado en el trabajo para formar las muestras fue el de reacción en estado sólido, el cual consiste en mezclar óxidos, de los elementos que forman el material que se desea sintetizar, en proporciones estequiométricas macerándolas hasta formar un polvo homogéneo el cual es sometido a tratamientos térmicos a altas temperaturas. Dependiendo del material se requieren dos o más tratamientos térmicos, en general el primer proceso es el de calcinación, en el cual los óxidos reaccionan para formar compuestos con alta densidad obteniendo un material con consistencia y propiedades microestructurales deseadas. La segunda etapa: sinterización, en la que se presenta difusión atómica entre las partículas en contacto, las cuales aumentan de tamaño con el transcurso del tiempo del tratamiento térmico el cual es llevado a altas temperaturas sin sobrepasar el punto de fusión [32].

### ***3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y NEUTRONES***

Gracias a la dualidad onda-partícula atribuida a la materia por la mecánica cuántica es posible realizar experiencias de difracción con un haz de radiación o materia, es el caso particular de los rayos X y de los neutrones. Cuando la longitud de onda es del orden de la distancia entre átomos localizados en un cristal se produce el fenómeno de difracción, que se debe a la dispersión del haz incidente originada por los átomos, así, el haz es dispersado en una dirección e intensidad característico y bien definido según la geometría del material y otras propiedades del mismo. Variando la dirección del haz incidente respecto a la muestra se puede recolectar un patrón de difracción. En ambos casos los picos de difracción (picos de Bragg) cumplen con las condiciones de Laue. La intensidad depende, entre otros parámetros, del factor de dispersión atómico para rayos X y para neutrones según el caso [33].

En el caso de los rayos X la dispersión es originada por la nube electrónica de los átomos y en el caso de los neutrones la dispersión es originada por los núcleos de los átomos. Un experimento de difracción con rayos X o con un haz de neutrones sirve para determinar la

estructura cristalina. Una de las ventajas de usar neutrones es que debido a que poseen un spin, el haz interactúa con la estructura magnética del material proveniente de los espines de los electrones desapareados en la estructura, lo cual permite obtener información de la misma [33].

En este trabajo las medidas de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente con la radiación de  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Para el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,33$ ), los difractogramas se tomaron en un rango  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $90^\circ$ . Las medidas de difracción de neutrones se realizaron en un difractómetro de doble eje de neutrones de alta resolución D1B ( $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ) en el Instituto Laue-Langevin, en un rango  $2\theta$  entre  $18^\circ$  y  $125^\circ$ .

### 3.3 REFINAMIENTO RIETVELD

El método de refinamiento Rietveld fue creado por Hugo Rietveld, inicialmente fue diseñado para el análisis de estructuras cristalinas con difracción de neutrones. Luego el método fue ampliado para tratar problemas con la difracción de rayos X con el fin de realizar refinamiento de estructuras cristalinas, análisis cuantitativo de fases cristalinas y amorfas, resolución de estructuras cristalinas ab initio, estimación de tamaño y forma de cristales, estudio de tensiones y estrés residual, entre otros [34].

En términos generales, el método consiste en extraer la máxima información fiable al ajustar un modelo teórico de difracción con un espectro de difracción experimental. El método busca reducir, en lo mínimo, el error que hay entre los picos de difracción del modelo teórico y el observado en un proceso iterativo utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste. La función que se minimiza se denomina residuo y está dada por [34]:

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{I_i^{\text{exp}}} \quad (17)$$

Donde  $I_i^{\text{exp}}$  es la intensidad del pico experimental e  $I_i^{\text{calc}}$  es la intensidad del pico teórico. Para una muestra en polvo la intensidad del pico teórico está dada por [34]:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=i}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (18)$$

Cada término de la anterior ecuación puede ser escrito en función de parámetros que pueden ser refinados, estos son [34]:

Tabla 3.1 Términos que pueden ser refinados en el método Rietveld

Factor de escala $S_F \sum_{j=i}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2}$	Factor de polarización de Lorentz $L_k$	La función del perfil de la forma $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$
Factor de estructura $ F_{k,j} ^2$	Textura $P_{k,j}$	Factor de absorción $A_j$
	El fondo $bkg_i$	

En la actualidad existen diferentes aplicaciones que permiten realizar un refinamiento Rietveld, para el presente trabajo se utilizó el programa FullProf. En el programa FullProf se pueden utilizar diferentes funciones para ajustar la función de la forma del perfil, entre las que se encuentran: La Gaussiana, la Lorentziana y la Pearson [34]. En el caso de los refinamientos realizados en este trabajo se utilizó la función Pseudo-Voigt, la cual es una combinación lineal de las funciones Gaussiana y Lorentziana, donde los anchos de los picos a media altura están dados por [35]:



$$FWHM_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + I_G / \cos^2 \theta \quad (19)$$

donde U, V y W son los parámetros o coeficientes del ancho medio, los cuales en general caracterizan la función de resolución instrumental,  $D_{ST}$  da la contribución gaussiana anisotrópica de microestres,  $\theta$  es la posición angular e  $I_G$  es el parámetro de tamaño isotrópico de carácter gaussiano.

Para la componente Gaussiana y, para la componente Lorenziana está dada por:

$$FWHM_L = X \tan \theta + \left( Y + F(S_z) \right) / \cos \theta \quad (20)$$

Donde X es parámetro isotrópico lorenziano de strain, Y y F son términos que modelan el ensanchamiento e incluyen la contribución anisotrópica lorenziana del tamaño de partícula. Los parámetros de desacuerdo o indicadores de la calidad del ajuste están dados por [35]:

Tabla 3.2 Parámetros de bondad del ajuste en FullProf

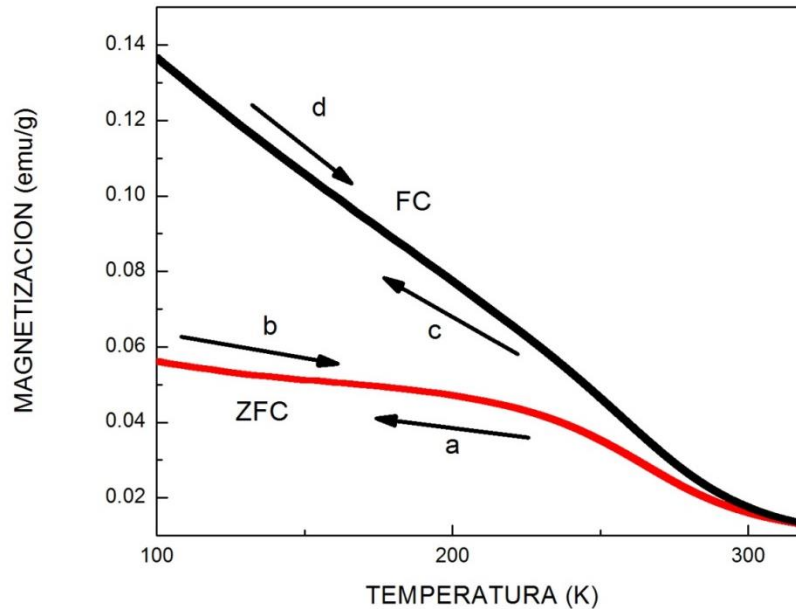
<p>- Para el factor de perfil:</p> $R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n}  y_i - y_{c,i} }{\sum_{i=1,n} y_i}$	<p>- Para el factor de perfil ponderado:</p> $R_{wp} = 100 \left( \frac{\sum_{i=1,n} w_i  y_i - y_{c,i} ^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{-1/2}$
<p>- Para el factor de perfil ponderado esperado:</p> $R_{exp} = 100 \left( \frac{n - p}{\sum_{i=1} w_i y_i^2} \right)^{1/2}$	<p>- El indicador de bondad del ajuste:</p> $S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$

<p>- El chi cuadrado reducido:</p> $\chi_v^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = S^2$	<p>- El factor de Bragg:</p> $R_B = 100 \frac{\sum_h  I_{obs,h} - I_{cal,h} }{\sum_h  I_{obs,h} }$
<p>- El factor cristalográfico:</p> $R_F = 100 \frac{\sum_h  F_{obs,k} - F_{cal,k} }{\sum_h  F_{obs,k} }$	

### 3.4 MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN

Las medidas magnéticas permiten estudiar la respuesta de un material cuando es sometido a un campo magnético externo. Las medidas de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VersaLab de Quantum Design, en función de la temperatura y en función del campo aplicado para un rango entre 50 K y 300 K y campos magnéticos hasta 30 kOe. Se empleó el método ZFC-FC (zero field cooled- field cooled) para medir la magnetización en función de la temperatura, éste método consiste en bajar la temperatura de la muestra (parte a *Figura 3.1*), una vez alcanzado el mínimo valor que permite el equipo se aplica un campo magnético a la muestra, se empieza a medir la magnetización inducida en la muestra al mismo tiempo que se aumenta la temperatura hasta el punto deseado (parte b *Figura 3.1*), rama ZFC. Luego se desciende en temperatura sin eliminar el campo magnético aplicado hasta la mínima temperatura (parte c *Figura 3.1*), en seguida, se mide la magnetización de la muestra aumentando la temperatura (parte d *Figura 3.1*), rama FC, y así culmina el ciclo de medida ZFC-FC.

Figura 3.1 Esquema medida ZFC-FC



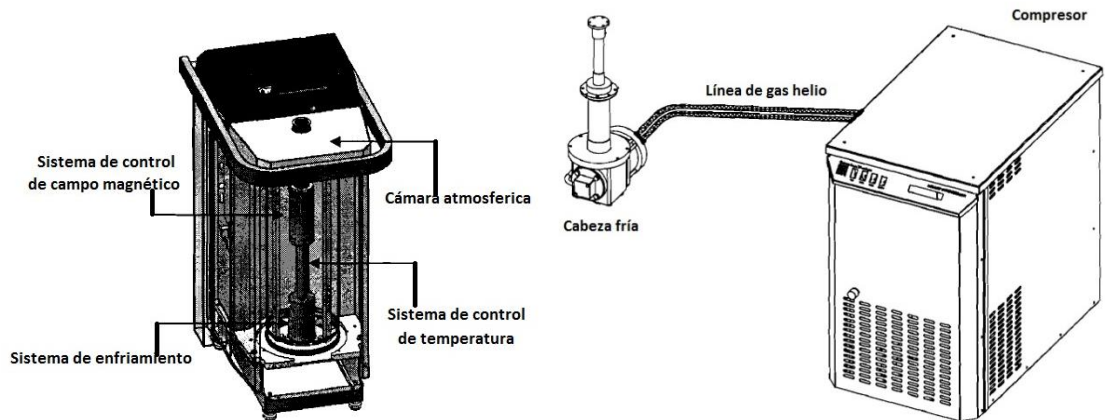
En el presente trabajo las medidas de magnetización se realizaron en un magnetómetro Versalab el cual emplea un cryocooler para alcanzar temperaturas criogénicas. El equipo consta principalmente de los siguientes elementos:

**Un criostato, constituido por:** Un sistema de enfriamiento, éste permite alcanzar temperaturas criogénicas sin el uso de líquidos criogénicos. Está compuesto por un cryocooler de helio de dos etapas, donde un compresor provee helio gas a alta presión a una cabeza fría a través de una línea de gas. En la cabeza fría el gas se expande, luego el gas es recomprimido en el compresor, enseguida un intercambiador en la cabeza fría provee intercambio regenerativo al gas de helio. La cabeza fría se encarga de enfriar los diferentes elementos en dos pasos: el primero provee 5 W de poder de enfriamiento a 60 K para la cámara de la muestra y blindajes térmicos. El segundo paso provee 0.1 W a 4.2 K para la bobina superconductora del imán y para un recipiente de carbón en el intercambiador térmico. Un sistema de control de temperatura, se encarga del control y medición de la temperatura en la muestra. Un sistema de control de campo magnético, controla el campo magnético externo aplicado a la muestra, el cual es generado por una bobina superconductora de *NbTi* montado en el criostato que genera un campo máximo de 3 T el cual es enfriado por la cabeza fría a través de contactos de cobre. En una cámara atmosférica se controla la presión del gas en la recámara donde se encuentra la muestra. Una bobina detectora se encuentra montada en un disco de cobre que se acopla en la

cámara de la muestra, ésta es intercambiable para poder utilizar otros dispositivos que permiten medir otras propiedades físicas (ver *Figura 3.2*) [36].

**Gabinete electrónico:** La parte electrónica del Versalab consta de una tarjeta controladora, un controlador de imán que supe la corriente para la bobina superconductor, una bahía de módulo que alberga diferente hardware según la opción de medida. Una fuente de poder que suministra la corriente eléctrica a la electrónica y al controlador del imán [36].

Figura 3.2 a) Esquema criostato equipo Versalab b) Esquema sistema de enfriamiento equipo Versalab [32]



### 3.5 MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Para el estudio de las propiedades de transporte eléctrico, se realizaron medidas de resistencia eléctrica en un equipo PPMS (Physical Property Measurement System) (*Figura 3.3*). Básicamente la diferencia entre un PPMS y un Versalab es que el primero si utiliza un líquido criogénico, en este caso helio. Una de las características del PPMS como del Versalab es que permite la medición de diferentes propiedades: eléctricas, magnéticas, térmicas, acoplando el dispositivo específico. Para el caso de las medidas eléctricas el portamuestras es un disco en el que es posible montar 3 muestras a la vez. A cada muestra se le realizaron 4 contactos con hilo de platino, soportados sobre tintura de plata (*Figura 3.4*); con los cuatro contactos se utiliza el método de medición de cuatro puntas en donde dos de las conexiones monitorean el voltaje y las otras dos conexiones manejan la corriente aplicada a la muestra. Con este método la resistividad está dada por:

$$\rho = R \frac{A}{L} f \quad (21)$$

Donde  $R$  es la resistencia,  $A$  el área transversal de la muestra,  $L$  la distancia entre los contactos y  $f$  un factor de amplificación del equipo.

Al estar dentro de la cámara de la muestra es posible variar la temperatura de la muestra y observar la respuesta eléctrica en función de la temperatura, adicional es posible realizar las medidas con un campo magnético externo aplicado. En el presente trabajo se realizaron medidas en el rango de temperatura entre 7 K y 300 K con campo magnético aplicado de 0 Oe y de 10 kOe.

Figura 3.3 Esquema PPMS

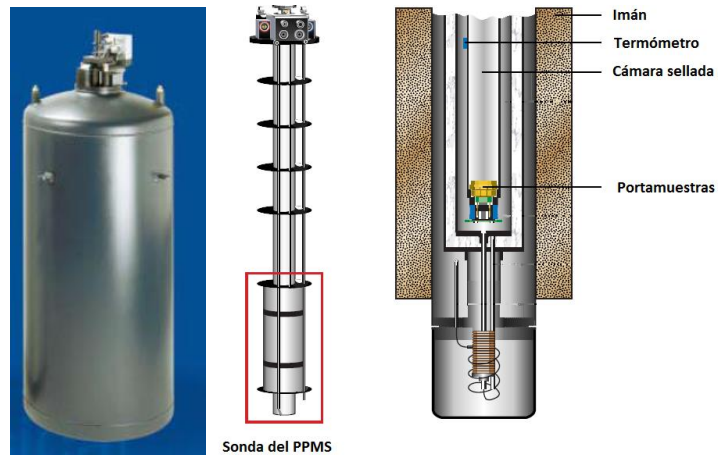
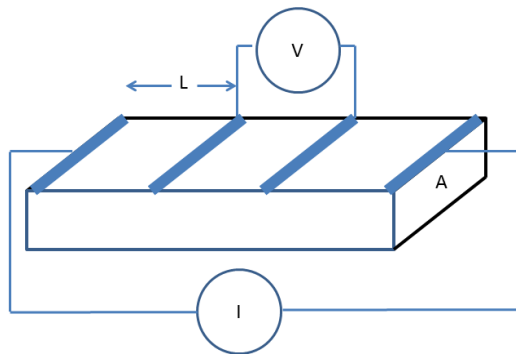


Figura 3.4 Esquema de la geometría de los contactos para el empleo de la técnica de 4 puntas.



## CAPÍTULO IV:

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización. En el desarrollo del trabajo se sintetizaron muestras por tres procesos térmicos diferentes los cuales están descritos en la sección 4.1. En la sección 4.2 se describe los análisis de los resultados de difracción de rayos X a temperatura ambiente, medidas de magnetización y medidas de resistividad para el primer grupo de muestras. En la sección 4.3 se describe los análisis de los resultados de difracción de neutrones y medidas de magnetización para las muestras producidas con un segundo tratamiento térmico. En la sección 4.4 se resumen los resultados del análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente y medidas de magnetización del tercer grupo de muestras, éstos resultados se encuentran completos en una publicación internacional que se puede consultar en el anexo 5.

### 4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ( $0,07 < x < 0,34$ )

Para la preparación de las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ ) se empleó el método de reacción en estado sólido o método cerámico. En la primera etapa los óxidos precursores (ver *Tabla 4.1*) se secaron en un horno tipo mufla a 160 °C durante 12 horas, luego fueron pesados en una balanza analítica según los cálculos estequiométricos realizados.

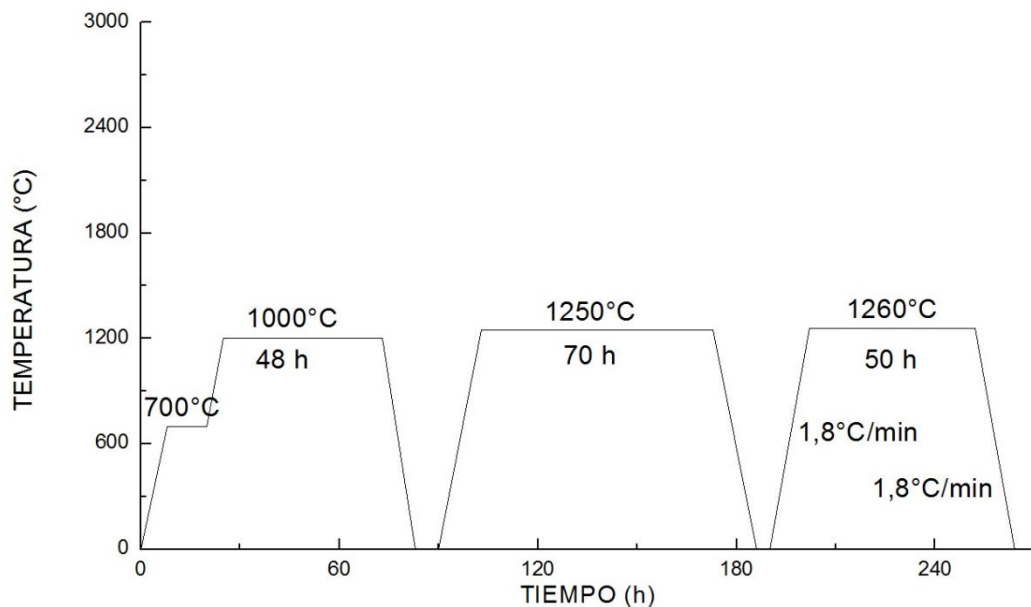
Tabla 4.1. Pureza de los óxidos precursores empleados

Óxido	CaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub>
Pureza (%)	99,990	99,999	99,000

Pesados los óxidos precursores, se mezclaron en un mortero de ágata y se maceraron por dos horas hasta obtener un material en polvo de grano fino y homogéneo. El material obtenido fue llevado a un tratamiento térmico de la siguiente manera: se elevó desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una razón de 1,5 °C/min, manteniéndose por 12 horas, posteriormente se elevó la temperatura hasta alcanzar los 1000°C a una razón de 1 °C/min,

allí se mantuvo durante 48 horas, Luego las muestras se llevaron a temperatura ambiente a una razón de 1,7 °C/min. Una vez enfriado, el material se macero por un período de 60 minutos hasta obtener un polvo homogéneo, luego se procedió a formar una pastilla cilíndrica empleando un compactador a una presión de 7,5 toneladas. Las pastillas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de la siguiente manera: se elevó desde temperatura ambiente hasta 1250 °C a una razón de 1,6 °C/min, temperatura a la cual la muestra se mantuvo por un período de 70 horas, luego la temperatura se hizo descender a ambiente a una razón de 1,6 °C/min. Una vez se cumplió esta etapa se macero la pastilla nuevamente por un período de 60 minutos y se prensó nuevamente una pastilla, con el objetivo de someterla al siguiente tratamiento térmico: se elevó desde temperatura ambiente hasta 1260°C a una razón de 1,8 °C/min, allí permaneció 50 horas luego se llevó la muestra a temperatura ambiente a una razón de 1,8 °C/min. (Ver *Figura 4.1*).

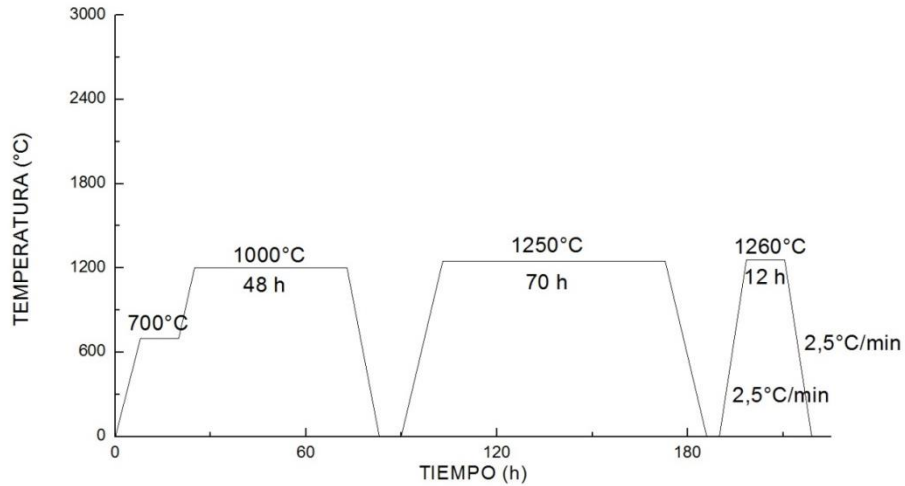
Figura 4.1 Esquemas proceso de producción de muestras



Al realizar difracción de rayos X en esta etapa se observó que los dopajes  $x=0,08$  a  $0,12$ , presentaban una estructura de fase única indexada en el grupo  $Pnma$  (#62), y, para los dopajes  $x=0,20$  a  $0,33$  aparecía una fase adicional. Como consecuencia, se realizaron pruebas adicionales variando la razón de calentamiento y enfriamiento en la última rampa. Al finalizar las pruebas se observó, que las muestras con los dopajes  $x=0,08$  a  $0,12$  presentaban la misma estructura a temperatura ambiente, según los resultados de rayos X y, para los dopajes  $x=0,20$  a  $0,33$  la menor cantidad de la fase secundaria se presentó con el tratamiento térmico descrito anteriormente.

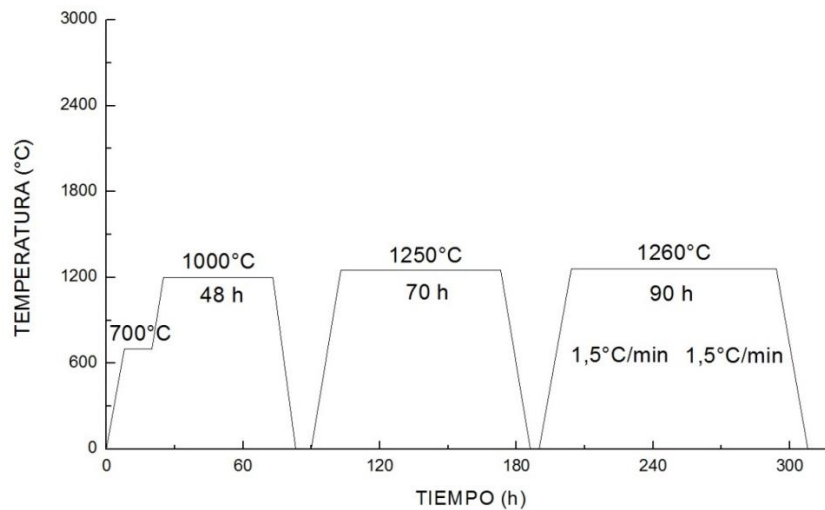
En un segundo tratamiento térmico los dopajes  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$  se prepararon de acuerdo con el tratamiento descrito en la *Figura 4.2*. A este grupo de muestras se le realizo medidas de difracción de neutrones en función de la temperatura y medidas de magnetización, los cuales se describen en la sección 4.3; observando una correspondencia entre las temperaturas de transición observada en ambos experimentos.

Figura 4.2 Esquemas del proceso de producción de muestras caracterizadas por difracción de neutrones.



Un tercer grupo de muestras (para los dopajes  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$ ) fue producido por un tercer tratamiento térmico (ver *Figura 4.3*), las muestras se caracterizaron a través de difracción de Rayos X a temperatura ambiente y medidas de magnetización, éstos análisis se evidencian en una publicación internacional, el cual se puede consultar en el anexo 5.

Figura 4.3 Esquema proceso de producción de muestras reportadas en el anexo 5.





Al comparar las medidas de magnetización, entre las muestras con dopajes  $x=0,08, 0,10$  y  $0,12$  producidas por los diferentes procesos térmicos, se observó que la temperatura de transición magnética asociada a la temperatura de transición estructural varía mientras que la temperatura de transición donde aparece el ordenamiento magnético se mantiene constante excepto para la estequiometría  $x=0,08$ .

En la *Tabla 4.2* se resumen las muestras producidas por cada uno de los tratamientos térmicos.

Tabla 4.2. Muestras producidas por los diferentes procesos

Muestra	Proceso 1 Grupo de muestras 1	Proceso 2 Grupo de muestras 2	Proceso 3 Grupo de muestras 3
$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	X	X	X
$\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$	X	--	--
$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	X	X	X
$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$	X	X	X
$\text{CaMn}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_3$	X	--	--
$\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$	X	--	--
$\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$	X	--	--

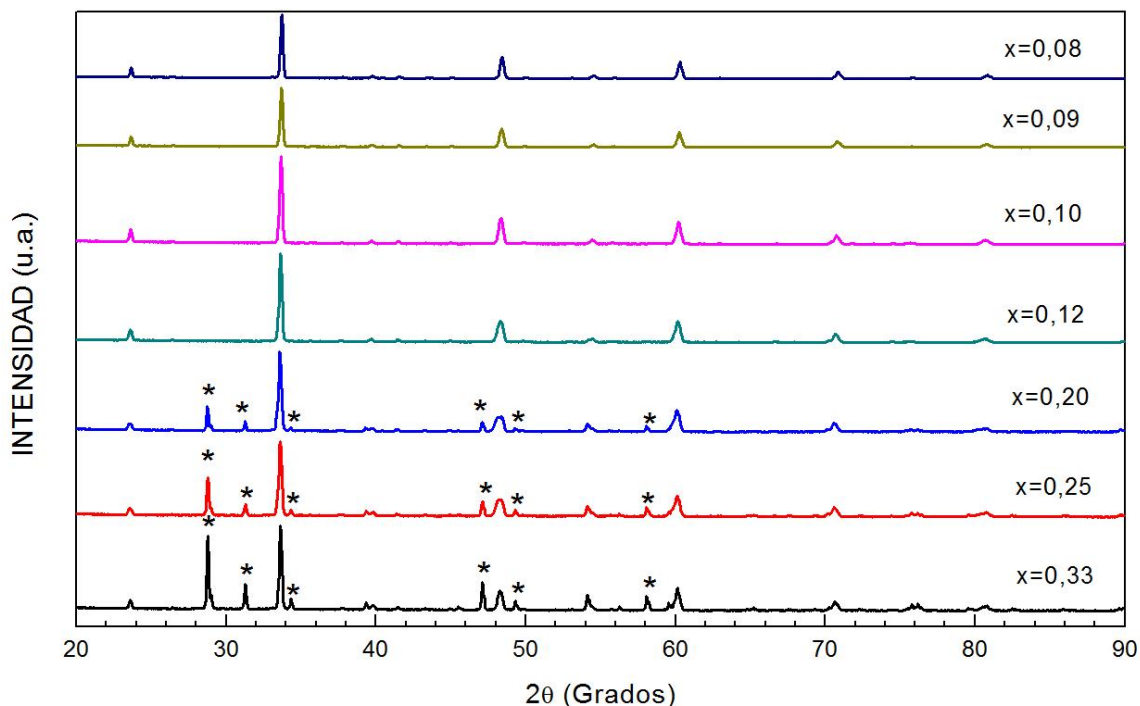
## 4.2 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 1

### 4.2.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X fueron tomados en un equipo PANalytical X'Pert's con radiación de  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54064 \text{ \AA}$ ) en un rango entre  $20^\circ$  y  $90^\circ$ . En la *Figura 4.4* se compara el patrón de todas las muestras tomadas a temperatura ambiente. Para las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x=0,08, 0,09, 0,10$  y  $0,12$ ) se observa un patrón similar evidenciando la presencia de una sola fase. Para las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x=0,20, 0,25$  y  $0,33$ ) se observa la presencia de una fase adicional, la cual está identificada con el símbolo \*.

Los difractogramas tomados para las muestras de una sola fase son similares al obtenido para el monocristal con estequiometría  $x=0,10$  reportado por M. Miclau et al [3] el cual corresponde a un grupo ortorrómbico *Pnma* (#62); usando como referencia ésta muestra se construyó una estructura teórica en el programa PowderCell 2.3 la cuál fue utilizada para realizar el proceso de refinamiento, el cual se describe más adelante.

Figura 4.4 Difractogramas de rayos X para las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x=0,08, 0,09, 0,10, 0,12, 0,20, 0,25$  y  $0,33$ ) tomados a temperatura ambiente.



El refinamiento Rietveld se realizó con el programa FullProf [35]. En las tablas 4.3 a 4.6, se muestra los parámetros estructurales para las muestras  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$  y  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ , obtenidos del proceso de refinamiento. En la *Figura 4.5-a* se observa el resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ , para las restantes muestras se puede consultar el anexo 1. En éstas gráficas se aprecia el patrón experimental (identificado con el símbolo x), el patrón calculado (línea roja), la diferencia entre los dos (línea azul) y las posiciones de Bragg (representadas en barras).

Los resultados obtenidos permiten demostrar que la estructura corresponde a un grupo ortorrómbico  $Pnma$  (#62) según los resultados del refinamiento Rietveld, con posiciones Wyckoff para el calcio en  $4c$  ( $x, \frac{1}{4}, z$ ), el Mn/Mo en una posición  $4b$  ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ ) y dos oxígenos en posiciones  $4c$  ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) y  $8d$  ( $x, y, z$ ) [37]. En la *Figura 4.5-b* se muestra el esquema, obtenido y graficado con los resultados del refinamiento, de los octaedros encerrando el elemento Mn.

Tabla 4.3. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

Parámetros de red				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	
5,3302(9)	7,5077(8)	5,3123(2)	212,5901	
Posiciones atómicas				
	Ca	Mn/Mo	O (1)	O (2)
X	0,03161	0,50000	0,49415	0,21637
Y	0,25000	0,00000	0,25000	-0,02221
Z	-0,00364	0,00000	0,09440	0,21164
occ	1	0,92/0,08	1	2
Indicadores de calidad del ajuste				
R <sub>B</sub> (%)	R <sub>F</sub> (%)		χ <sup>2</sup>	
5,97	8,20		1,73	

Tabla 4.4. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$

Parámetros de red				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	
5,3359(3)	7,5089(5)	5,3138(8)	212,9126	
Posiciones atómicas				
	Ca	Mn/Mo	O (1)	O (2)
X	0,03173	0,50000	0,48961	0,21626
Y	0,25000	0,00000	0,25000	-0,02951
Z	-0,00071	0,00000	0,07508	0,20958
occ	1	0,91/0,09	1	1,5
Indicadores de calidad del ajuste				
R <sub>B</sub> (%)	R <sub>F</sub> (%)		χ <sup>2</sup>	
5,41	7,29		1,32	

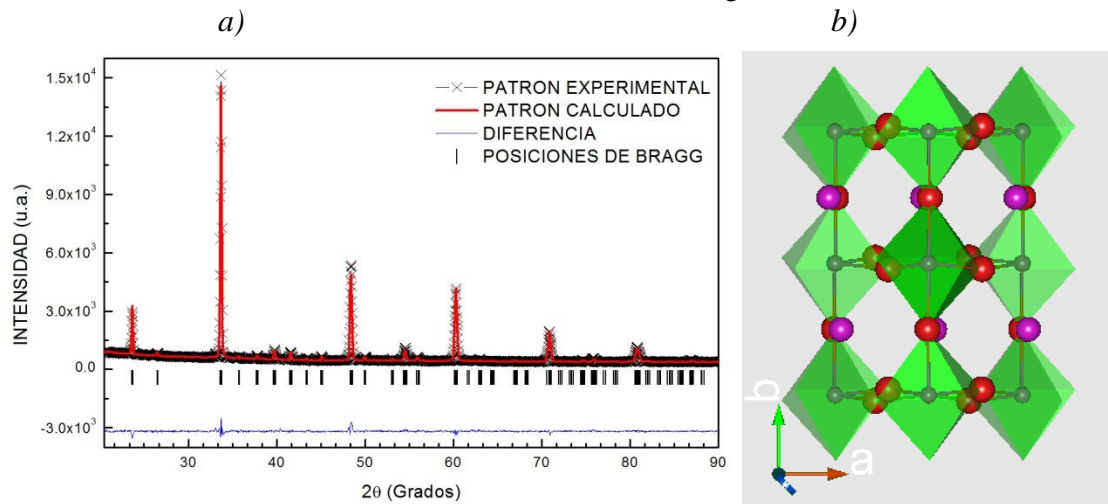
Tabla 4.5. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$

Parámetros de red				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	
5,3445(3)	7,5167(7)	5,3198(1)	213,7158	
Posiciones atómicas				
	Ca	Mn/Mo	O (1)	O (2)
X	0,03181	0,50000	0,49035	0,21564
Y	0,25000	0,00000	0,25000	-0,02515
Z	-0,00465	0,00000	0,08207	0,21078
occ	1	0,9/0,1	1	1,5
Indicadores de calidad del ajuste				
R <sub>B</sub> (%)	R <sub>F</sub> (%)		χ <sup>2</sup>	
3,93	5,42		1,47	

Tabla 4.6. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$

Parámetros de red				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )
	5,3530(4)	7,5173(7)	5,3250(2)	214,2839
Posiciones atómicas				
	Ca	Mn/Mo	O (1)	O (2)
X	0,03168	0,50000	0,48679	0,21482
Y	0,25000	0,00000	0,25000	-0,02576
Z	-0,00405	0,00000	0,09138	0,21123
Occ	1	0,88/0,12	1	1,5
Indicadores de calidad del ajuste				
	R <sub>B</sub> (%)	R <sub>F</sub> (%)	χ <sup>2</sup>	
	4,24	5,55	1,76	

Figura 4.5 a) Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  b) Esquema de octaedros de la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  según refinamiento



Para las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x=0,20, 0,25$  y  $0,33$ ), que presentan una segunda fase, identificada como  $\text{CaMoO}_4$ , los resultados de refinamiento Rietveld de rayos X permiten concluir que el contenido de ésta fase incrementa con el aumento del dopaje como se puede apreciar en la *Tabla 7*.

Tabla 4.7. Porcentaje de las fases para  $x=0,20, 0,255$  y  $0,33$

Muestra	$\text{CaMn}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$
Porcentaje de fase presente (%)			
$\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$	85,43	76,32	60,47
$\text{CaMoO}_4$	14,57	23,68	39,53

En la *Figura 4.6* se observa el refinamiento obtenido para la muestra  $\text{CaMn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_3$ . El refinamiento de las muestras restantes, que presentan una segunda fase, se muestra en el anexo 1.

En la *Figura 4.7* se observa los parámetros de red en función del dopaje y el volumen, en todos los parámetros se observa una tendencia creciente hasta llegar al dopaje  $x=0,20$  y en el parámetro  $b$  para  $x=0,12$ , las cuales corresponden a las muestras de fase única, la disminución del volumen en las muestras con presencia de la fase secundaria, esto se atribuye a la posible segregación de Mo para permitir la formación de la fase secundaria.

Figura 4.6 Resultado del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{CaMn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_3$

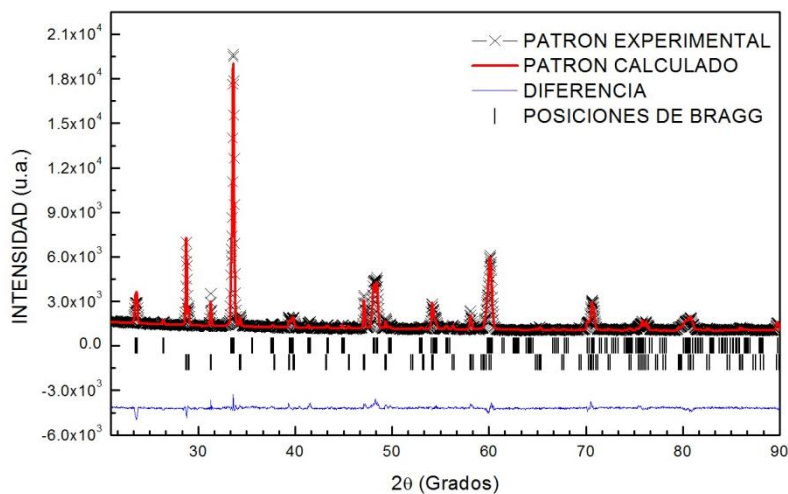
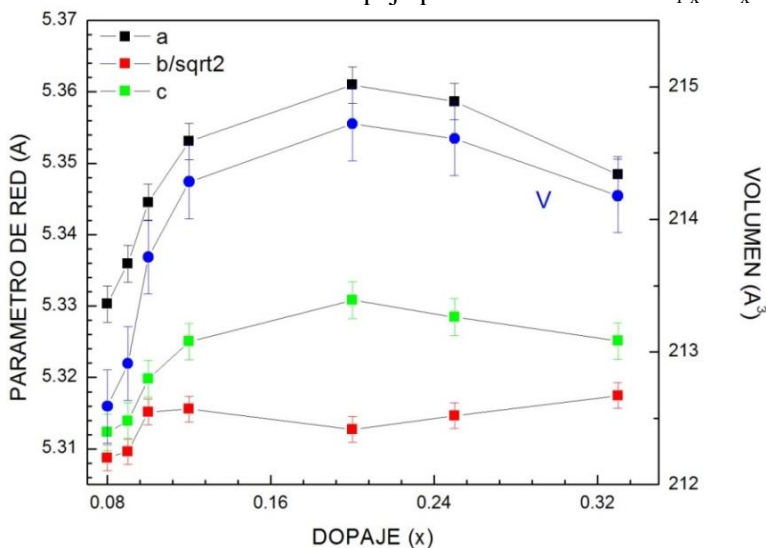


Figura 4.7. Parámetros de red en función del dopaje para el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ ).



### 4.2.2 Medidas de magnetización

Las medidas de magnetización fueron realizadas en magnetómetro de muestra vibrante tipo VerSalab. En la *Figura 4.19* se muestra los resultados obtenidos de magnetización, en el modo ZFC-FC (*zero field cooled-field cooled*) para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  con un campo aplicado de 1 kOe.

En la *Figura 4.8-a* se expone la curva de magnetización característica de una fase ordenada, en un rango térmico que va desde los 50 K hasta los 105 K, en ésta; el máximo valor de magnetización es  $0,0013 \mu_B/f.u.$  Este valor indica que la fase ordenada a la que se atribuye esta parte de la curva es despreciable, teniendo en cuenta que la contribución, por ejemplo, de un ión de  $\text{Mn}^{+3}$  es de  $4,9 \mu_B$ .

También se observó en medidas ZFC-FC, adicionales con campos magnéticos aplicados hasta 30 kOe, que la línea irreversible se vuelve reversible a campos altos. Además, la curva de histeresis magnética a 50 K (*Figura 4.8-b*) muestra un comportamiento lineal, en ella; al realizar un acercamiento (inset) se observa una curva característica de una fase débilmente ordenada, confirmando así que la presencia de la fase magnética ordenada es muy pequeña en comparación con la fase antiferromagnética presente.

Las muestras con dopajes  $x=0,09$ ,  $0,10$  y  $0,12$  muestran curvas de magnetización ZFC-FC idénticas, en particular la presencia de la fase ordenada es marcada en el dopaje  $x=0,09$  y se hace menos notoria para  $x=0,10$  y  $0,12$ . Para los dopajes  $x=0,20$ ,  $0,25$  y  $0,33$  la contribución de la fase magnética ordenada desaparece (ver anexo 2). Al comparar los resultados reportados por otros autores [3] este mismo comportamiento es observado en dopajes bajos para monocristales ( $x<0,08$ ) y no para altos dopajes, por lo que se puede inferir que esta remanencia puede ser debida a la granularidad de las muestras policristalinas.

La *Figura 4.8-a* también evidencia un punto de inflexión en 145 K y un cambio de pendiente en la curva de magnetización alrededor de los 215 K; denotados como  $T_N$  y  $T_E$  respectivamente. Estos dos puntos indican una posible transición, que será evaluada más adelante en el apartado 4.3.2 soportada en otra técnica de caracterización.

Las medidas de magnetización para las muestras con dopajes  $x=0,20$ ,  $0,25$  y  $0,33$  muestran el mismo comportamiento. En la *Figura 4.9* se muestra la medida de magnetización ZFC-FC con un campo aplicado de 1kOe para  $x=0,20$ ; campo idéntico al aplicado a estequiometrias de fase pura. En esta figura no hay evidencia de alguna fase ordenada.

Figura 4.8 Medidas de magnetización a) en función de la temperatura en el modo ZFC-FC a 1 kOe y b) en función del campo a  $T=50\text{K}$  para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

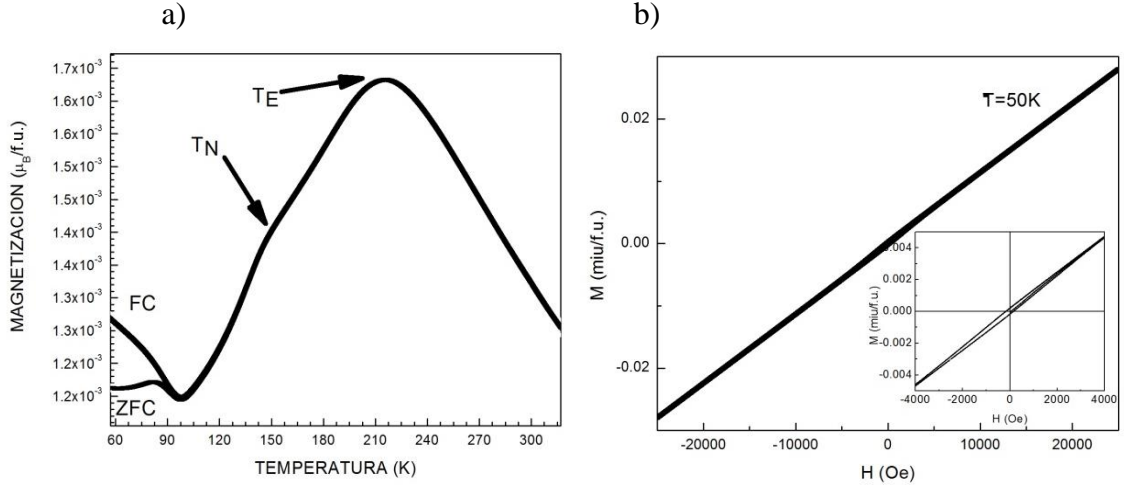
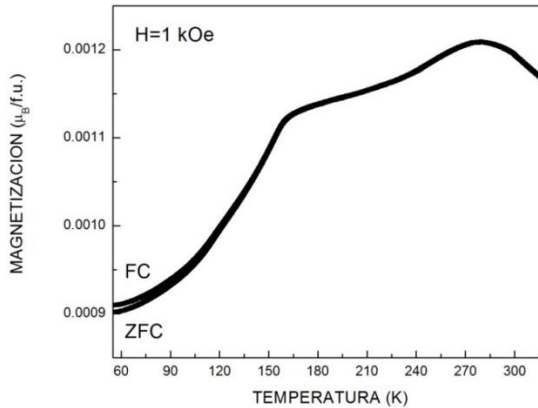


Figura 4.9 Medida de magnetización ZFC-FC para la muestra  $\text{CaMn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_3$



Para temperaturas  $T > T_E$ , el comportamiento de las curvas de magnetización permite realizar un ajuste del tipo Curie-Weiss, según la ecuación (10) (Figura 4.10). Este ajuste fue realizado para cada una de las muestras. En la Tabla 4.8 se resumen las temperaturas de transición  $T_N$  y  $T_E$  obtenidas de las medidas de magnetización para el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ ) y los magnetones efectivos para cada muestra. Sin embargo, debido a la presencia de la segunda fase, en las muestras mencionadas anteriormente, no es posible determinar con certeza cuál de las fases es la que contribuye a éste comportamiento. La segunda fase presente,  $\text{CaMoO}_4$ , presenta una estructura tipo esquelita, este material es de gran interés en el estudio de propiedades de luminiscencia y aplicaciones con láser, en las fuentes consultadas no se ha observado reporte de las propiedades magnéticas y de las estructurales por debajo de los 263 K [38-41].

Figura 4.10 Ajuste tipo Curie-Weiss en la rama ZFC a 1 kOe para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

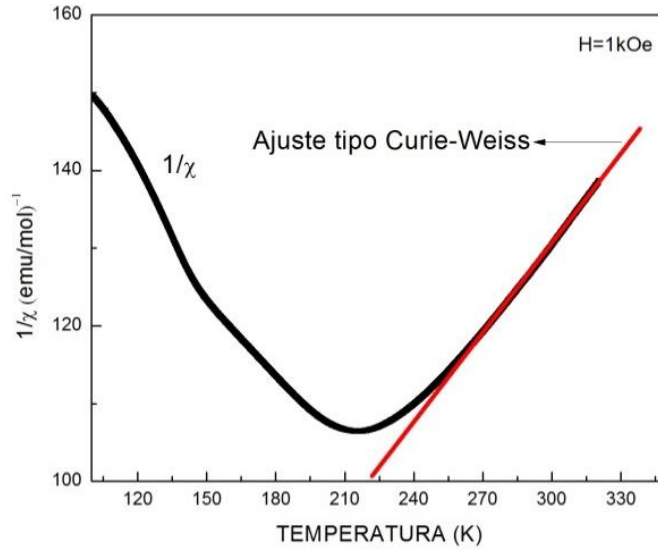


Tabla 4.8 Temperaturas de transición obtenidas por las medidas de magnetización ZFC-FC y magnetones efectivos calculados mediante el ajuste tipo Curie-Weiss

Muestra	$T_E$ (K)	$T_N$ (K)	$C$ (emuK/mol)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )
$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	215 (1)	145 (2)	2,69	4,63
$\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$	243 (1)	159 (1)	2,79	4,71
$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	260 (1)	160 (1)	3,10	4,96
$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$	272 (1)	160(1)	3,86	5,53
$\text{CaMn}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_3$	278 (1)	165 (1)	4,60	6,05
$\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$	271 (2)	161 (2)	4,06	5,68
$\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$	229 (1)	148 (3)	2,72	4,65

En el anexo 3 se muestran las gráficas para las muestras restantes del sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0,07 < x < 0,34$ ).

### 4.2.3 Medidas de resistencia eléctrica

Las medidas de resistencia eléctrica fueron realizadas a campo magnético cero y con campo magnético de 10 kOe. Debido a que la geometría de las muestras no fue uniforme no fue posible reportar los datos en función de la resistividad. Por este motivo se reporta la resistencia eléctrica. El rango de temperatura en el que fueron tomadas fue entre 5 K y 300 K.

Todas las muestras presentan una resistencia eléctrica baja a alta temperatura y una resistencia alta a bajas temperaturas, en diferentes rangos de temperatura, razón por la cual las gráficas se presentan en distintos rangos.



En la *Figura 4.11* se muestra la curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ , al realizar la medida con un campo magnético aplicado (10 kOe en este caso) no se observa variaciones significativas de la resistencia eléctrica en comparación con la medida sin campo magnético, por lo cual se puede decir que no se presenta el fenómeno de magnetoresistencia, lo cual está en contradicción con lo reportado para muestras monocristalinas [3], en donde sí se presenta MRC.

En las figura 4.12 y 4.13 se muestran el logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura y del inverso de la raíz cuarta de la temperatura respectivamente. Se observa que la *Figura 4.13* tiene un mayor comportamiento lineal en el rango de temperatura mostrado, lo cual nos permite inferir que el tipo de mecanismo que describe la conductividad en estas muestras es del tipo variable-range hopping, el cual esta descrito por la ecuación [42]:

$$\frac{1}{\rho} = Ae^{-B/T^{1/4}} \quad (37)$$

Donde  $B=4E(k_B T^{3/4})$  y E es la energía de activación. De esta forma, realizando un ajuste lineal del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la raíz cuarta de la temperatura se puede obtener el valor de la energía de activación [42]. Todas las muestras restantes presentan el mismo comportamiento, los gráficos de éstas se muestran en el anexo 3.

Figura 4.11 Medida de resistencia eléctrica en función de la temperatura con y sin campo aplicado, para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

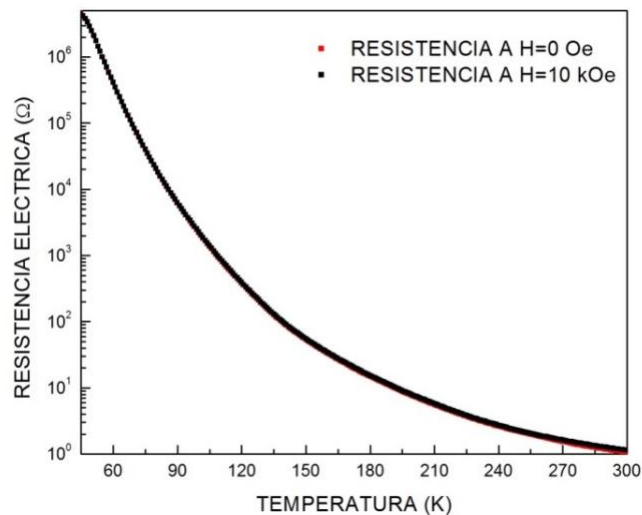


Figura 4.12 Medida de resistencia eléctrica en función del inverso de la temperatura para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

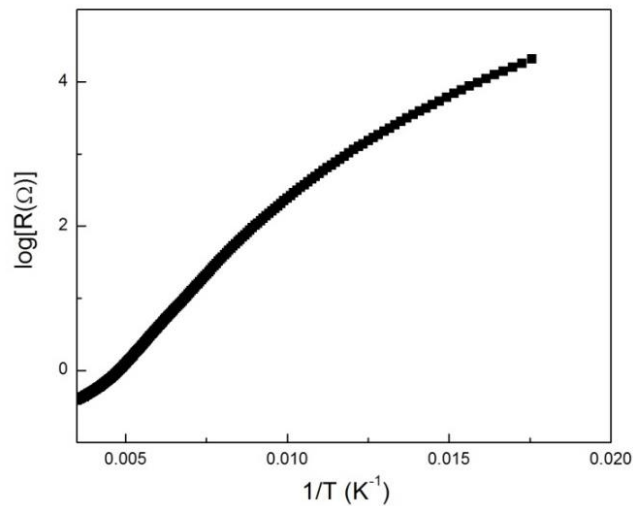
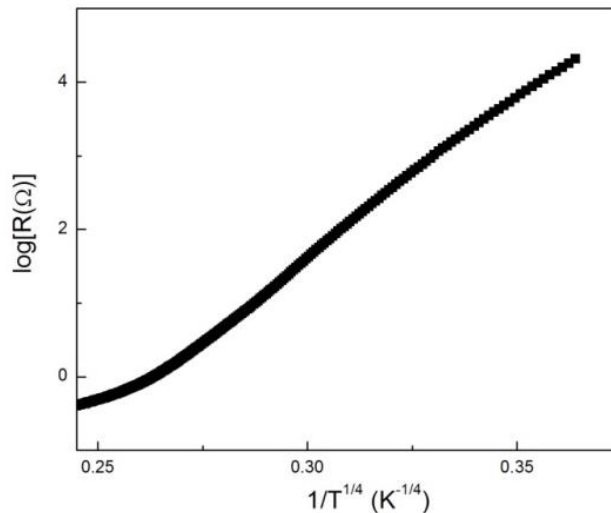


Figura 4.13 Medida de resistencia eléctrica en función del inverso de la raíz cuarta de la temperatura para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$



### **4.3 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 2**

#### **4.3.1 Difracción de neutrones**

Para las muestras con estequiometrias  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$ , las cuales presentan fase pura, producidas por el proceso descrito en la *Figura 4.2*, se presentó el proyecto titulado “Orbital order and magnetic transitions in Mn-site substituted  $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_3$  family” en el ILL (Institut Laue-Langevin), el cual fue aprobado (ver anexo 6) A través de éste, se realizaron medidas con difracción de neutrones a las muestras con dopajes  $x=0,08$ ,  $0,10$ ,

0,12 para rangos  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $120^\circ$  y de temperatura entre 5 K y 365 K, tomando un difractograma cada 5K.

En las figuras 4.14 y 4.15 se observa la superposición de los patrones de difracción de neutrones tomados para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  en un rango de temperatura de 4.88 K a 325 K. En la *Figura 4.14* el eje a la derecha representa la temperatura, el frontal corresponde a la variable  $2\theta$  y el eje vertical representa la intensidad. En la *Figura 4.15* el eje horizontal representa la variable  $2\theta$  y el eje vertical la temperatura. La intensidad en cada punto se identifica por la variación del color, donde el color blanco representa la menor intensidad y el color rojo la mayor intensidad.

Figura 4.14 Superposición de los difractogramas de neutrones para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  en representación 3D

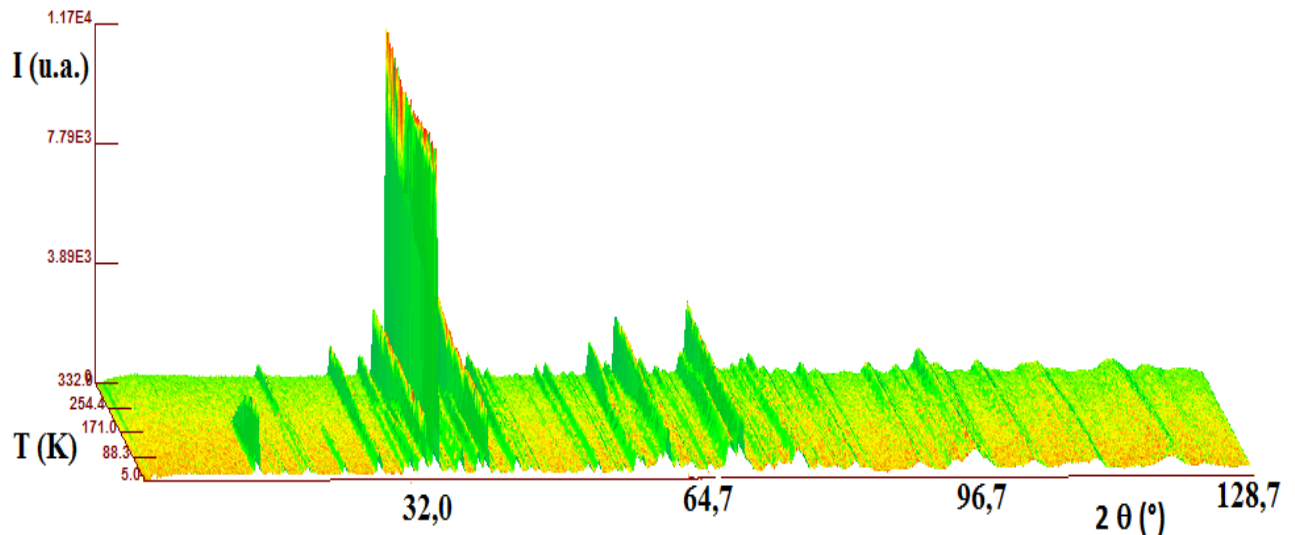
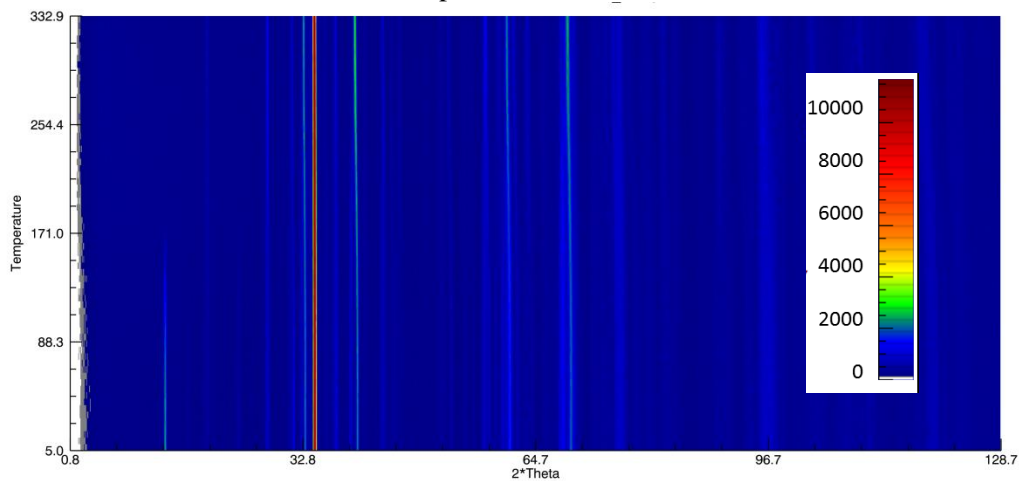


Figura 4.15 Superposición de los difractogramas de neutrones para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  en representación de contorno

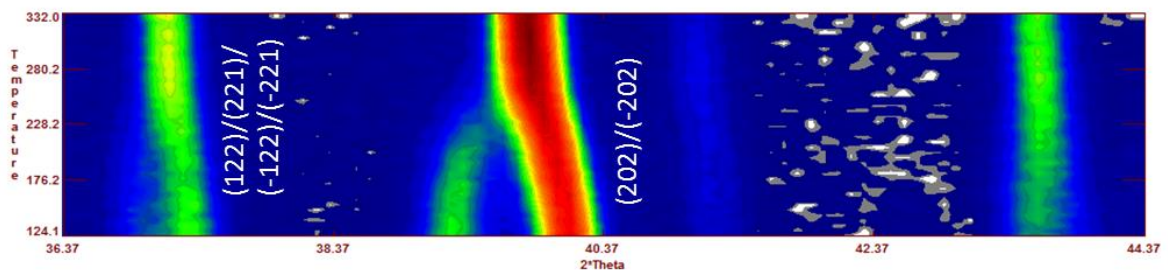


Al analizar las figuras 4.14 y 4.15 se evidencian dos circunstancias importantes: la primera es que descendiendo en temperatura alrededor de los 260 K se observa un desplazamiento y desdoblamiento de algunos picos de difracción, por ejemplo, a  $31,5^\circ$  las reflexiones a 265 K son atribuidas a los planos (201) y (102), en el difractograma tomado a 260 K las reflexiones son atribuidas a los planos (201), (-201), (102) y (-102), en la *Figura 4.16* se presenta un acercamiento donde se puede apreciar mejor esta situación, otras reflexiones son resumidas en la *Tabla 4.9*; Esta situación es la consecuencia de un cambio de fase estructural, en este caso se presenta una transición de una estructura ortorrómbica  $Pnma$  (#62) a una estructura monoclinica  $P2_1/m$  (#11). En las muestras monocristalinas reportadas por M. Miclau y colaboradores [3], para esta estequiometría, la transición está alrededor de los 180 K, presentándose una notoria diferencia con las muestras producidas por nosotros por reacción en estado sólido, lo cual claramente es atribuido a que nuestras muestras son policristalinas.

Tabla 4.9 Relación de la Temperatura con los picos de difracción

$T$ (K)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Reflexiones
265	31,5	(201), (102)
260	31,5	(201), (102), (-201), (-102)
265	33,5	(112), (211)
260	33,5	(211), (-211), (112), (-112)
265	37,5	(122), (221)
260	37,5	(122), (-122), (221) y (-221)
265	40,0	(202)
260	40,0	(202), (-202)

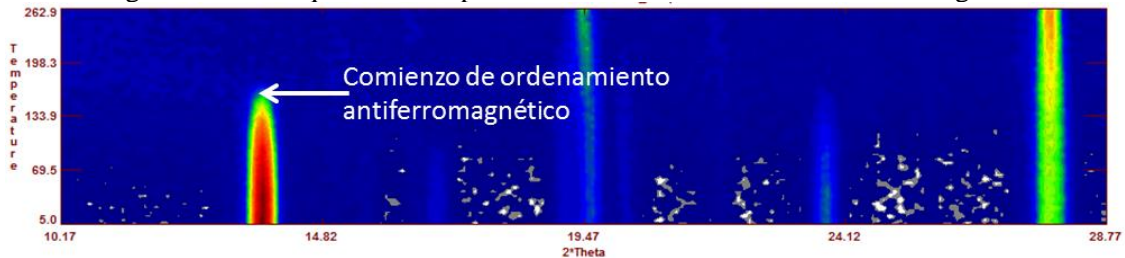
Figura 4.16 Desplazamiento y ensanchamiento de las reflexiones producidas por los planos (122), (221) y (202)



En las figuras 4.14 y 4.15 se aprecia también la aparición de un pico intenso en  $14^\circ$  a una temperatura de 162 K, acompañado con el surgimiento de otros picos a bajos ángulos que son menos notorios; hecho que se amplía en la figura 4.17. Lo anterior obedece a la aparición de un orden magnético, en este caso antiferromagnético. En las muestras monocristalinas reportadas por M. Miclau y colaboradores [3], para esta estequiometría, la

transición esta alrededor de los 150 K. Al calcular el magnetón efectivo para cada muestra a la temperatura más baja los valores son:  $1,08 \mu_B$ ,  $1,17 \mu_B$  y  $1,09 \mu_B$  para los dopajes 0,08, 0,10 y 0,12 respectivamente.

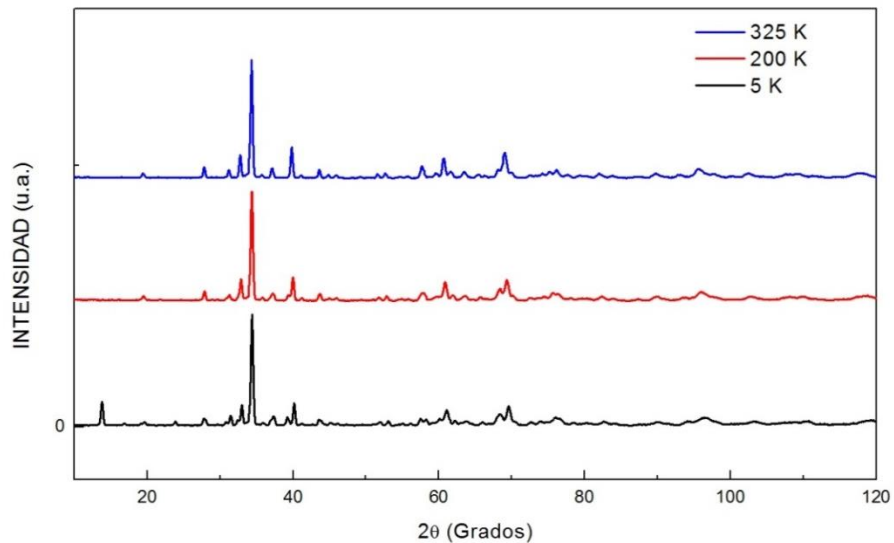
Figura 4.17 Pico que indica la presencia de un ordenamiento antiferromagnético



El análisis detallado de la difracción de neutrones de la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ , a temperatura ambiente, permite observar que la estructura presente es la monoclinica  $P2_1/m$  (#11) y no la ortorrómbica  $Pnma$  (#62) como aparece en los resultados con rayos X para las muestras descritas en la sección anterior y el anexo 5. Lo anterior es atribuido a la variación de la última etapa en el proceso de producción de las muestras.

En la Figura 4.18 se compara tres difractogramas a diferentes temperaturas: 250 K donde la estructura corresponde a la  $Pnma$  (#62), a 200 K donde se presenta la estructura  $P2_1/m$  (#11) y a 5 K donde se encuentra la presencia de la fase magnética ordenada, mostrando las diferencias mencionadas anteriormente, referentes al cambio estructural y magnético.

Figura 4.18 Difractogramas de neutrones correspondientes a la presencia de las dos fases estructurales y una fase magnética que se evidencia a baja temperatura.



En la *Figura 4.19* se observa la variación de los parámetros de red y del ángulo  $\beta$  en función de la temperatura para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$ . Estos datos fueron obtenidos luego de realizar el refinamiento de los difractogramas de neutrones, los cuales se realizaron con el programa FullProf. En las temperaturas donde se presenta la transición estructural (260 K) y la transición magnética (162 K) se observa una leve anomalía en los parámetros de red, sin embargo el volumen de la celda unidad, permanece constante en función de la temperatura, incluso durante la transición de fase estructural (ver *Figura 4.20*) mostrando variaciones del volumen de 0,3 %, 0,7% y 0,9 % para los dopajes  $x=0,08$ , 0,10 y 0,12, respectivamente.

Para los dopajes  $x=0,10$  y 0,12 se presentan pequeñas anomalías que son menos evidentes, sin embargo, el comportamiento es consistente. El volumen permanece constante en la celda unidad debido a que la disminución del parámetro de celda  $b$  se ve compensado con el aumento en los parámetros de celda  $a$  y  $c$ , en las tres muestras se observa también que el ángulo  $\beta$  se estabiliza en un valor determinado y temperatura determinada.

Figura 4.19 Variación de los parámetros de red en función de la temperatura para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$

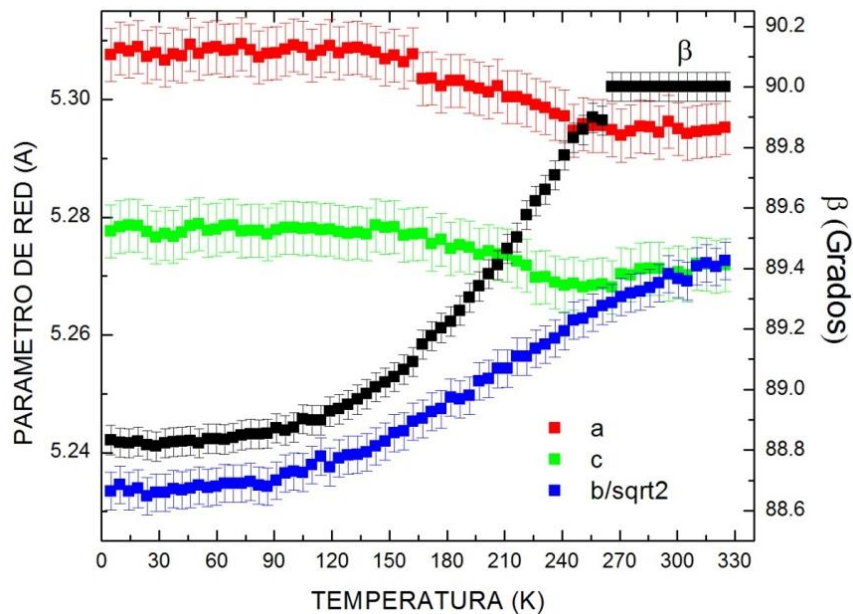
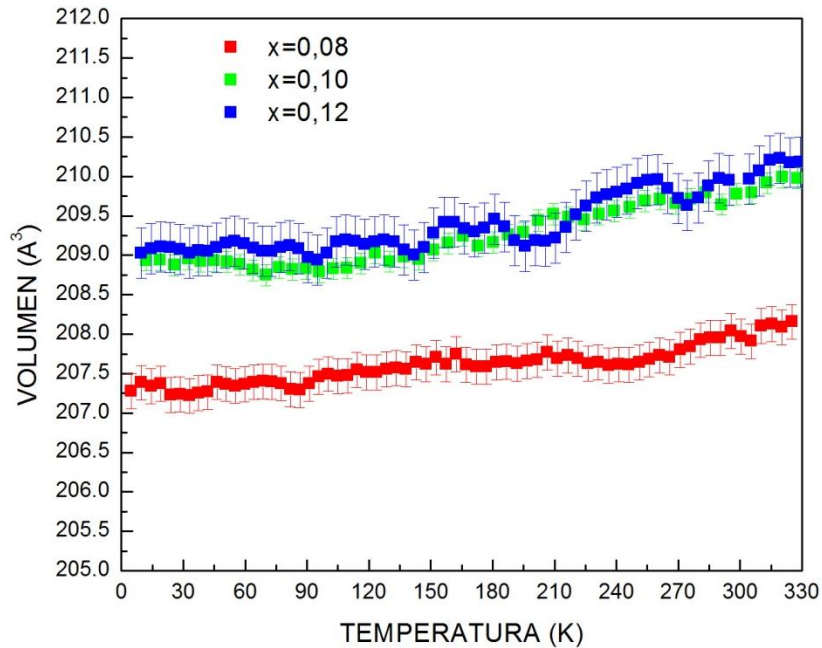


Figura 4.20 Variación del volumen de la celda unidad en función de la temperatura



Las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran como ejemplo de los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld (a partir del software FullProf, el cual permite el análisis de la estructura cristalina y magnética) a 4 K, 256 K y 320 K. Estos reportan la contribución magnética, la fase con la estructura monoclinica  $P2_1/m$  (#11) y la fase con la estructura ortorrómbica  $Pnma$  (#62), respectivamente.

En el caso de la estructura magnética, el ordenamiento que presentó mejor resultado para realizar el ajuste, corresponde a los átomos de Mn acoplados de forma antiferromagnética, lo cual indica una configuración tipo C (ver Figura 4.24).

En el anexo 4 se muestra los resultados, para las muestras  $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$  y  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$ , de la variación de los parámetros de red en función de la temperatura, también se muestra el gráfico resultado del refinamiento para una temperatura donde se encuentra la fase con estructura monoclinica, una donde se encuentra la fase con estructura ortorrómbica y una donde aparece la contribución magnética. En la Tabla 4.10 se muestra las temperaturas donde inicia la transición estructural y la magnética obtenidos del análisis de difracción de neutrones.

Figura 4.21 a) Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  b) Esquema de octaedros con representación de la orientación de los momentos magnéticos según refinamiento a 4 K

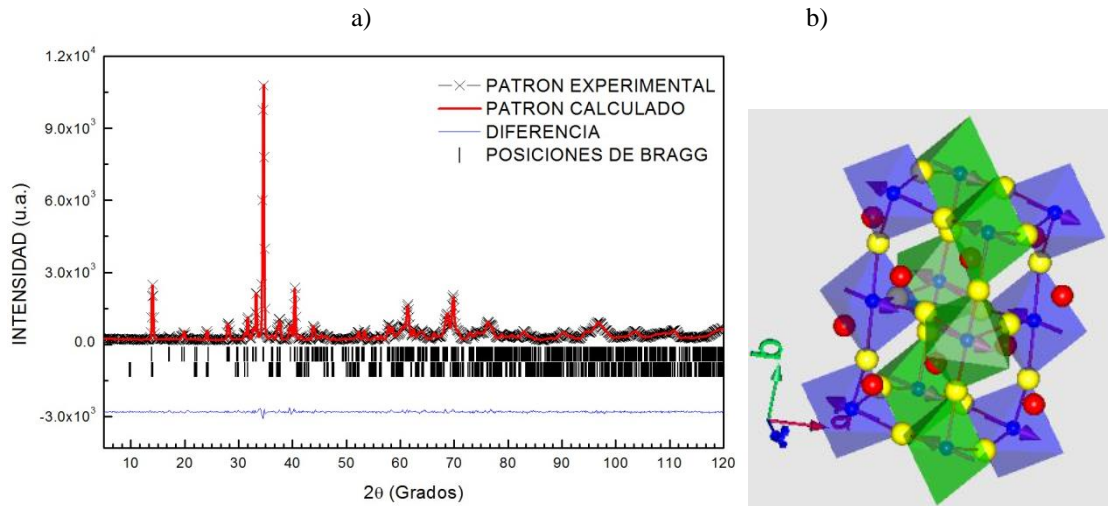


Figura 4.22 a) Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  b) Esquema de octaedros según refinamiento a 256 K

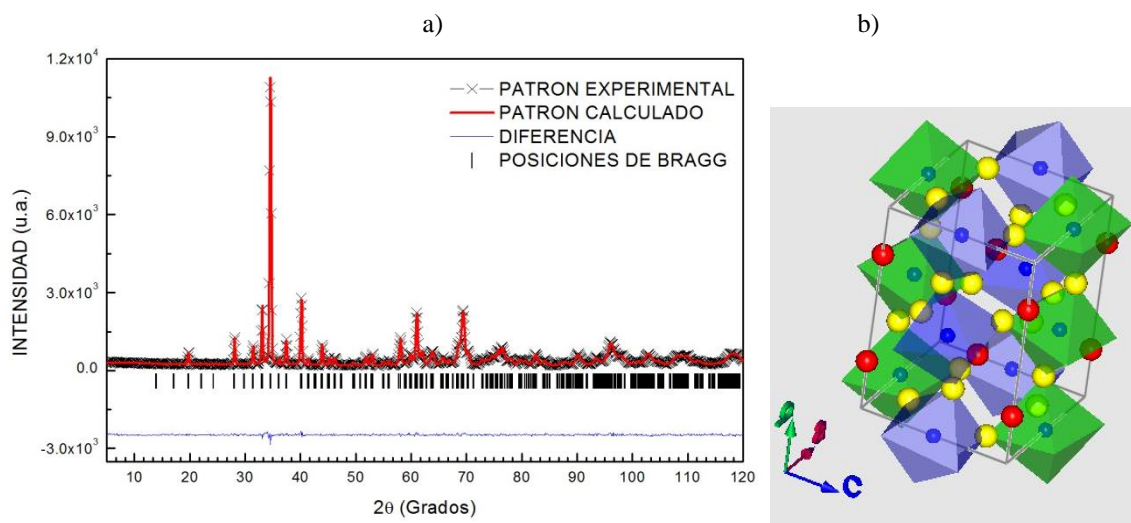




Figura 4.23 a) Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$  b) Esquema de octaedros con representación según refinamiento a 320 K

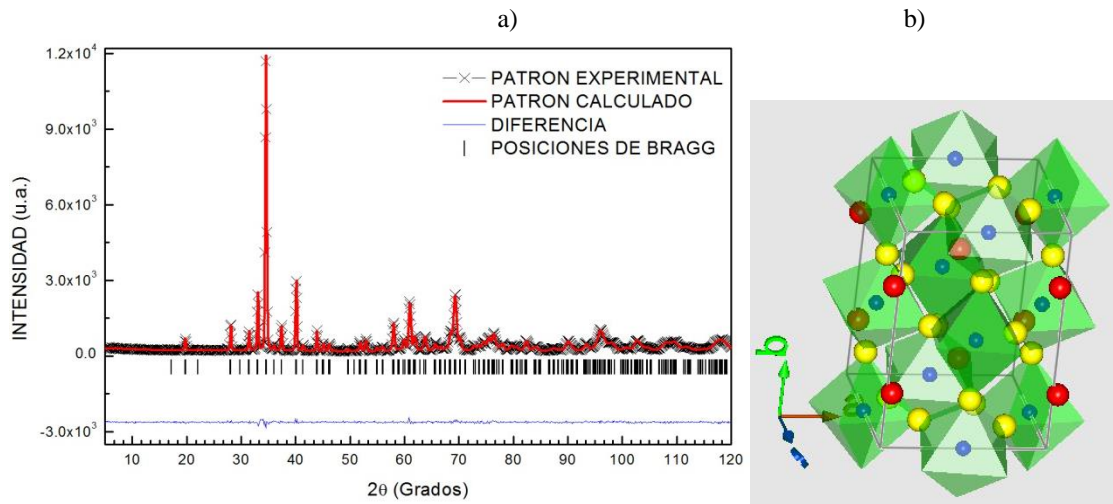


Figura 4.24 Representación de los momentos magnéticos de los átomos de Mn en la celda unidad a 5 K para la muestra  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$

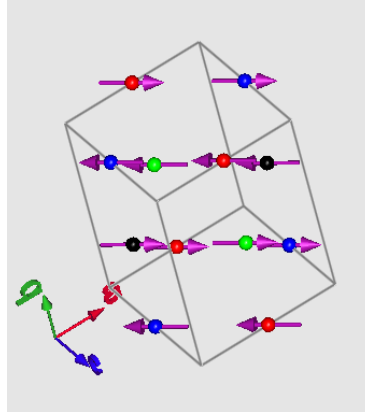
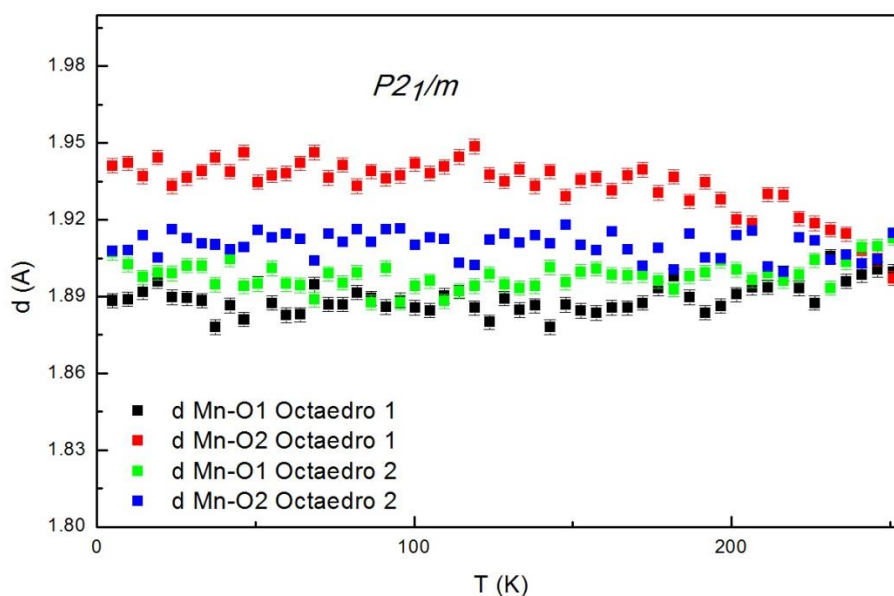


Tabla 4.10 Temperaturas de transición estructural y magnética según los difractogramas de neutrones

	Muestra		
	CaMn <sub>0,92</sub> Mo <sub>0,08</sub> O <sub>3</sub>	CaMn <sub>0,90</sub> Mo <sub>0,10</sub> O <sub>3</sub>	CaMn <sub>0,88</sub> Mo <sub>0,12</sub> O <sub>3</sub>
Transición estructural (K)	260 (5)	283 (7)	304 (5)
Transición Magnética (K)	162 (5)	165 (7)	161 (5)

En la fase monoclinica se presentan dos octaedro MnO<sub>6</sub>, cada uno de ellos presenta 4 oxígenos ecuatoriales, las distancias de enlace Mn-O son mayores en dos de ellos en cada octaedro, lo cual es una evidencia de ordenamiento orbital, en la *Figura 4.25* se observa la distancia de enlace Mn-O para los oxígenos ecuatoriales de los dos octaedros para la muestra CaMn<sub>0,92</sub>Mo<sub>0,08</sub>O<sub>3</sub>, éste comportamiento se da también en las estequiometrias x=0,10 y 0,12.

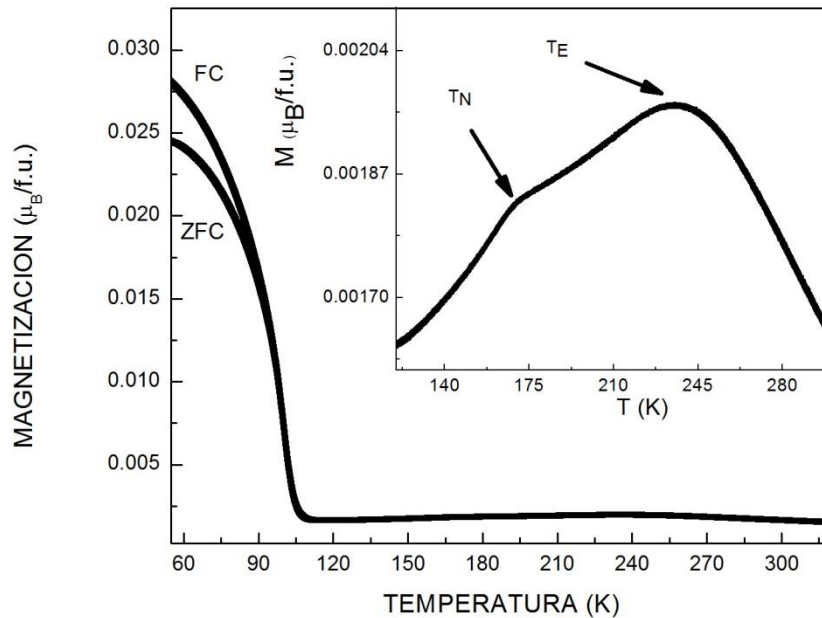
Figura 4.25 Distancias de enlace Mn-O, con los oxígenos ecuatoriales, de los dos octaedros para la muestra CaMn<sub>0,92</sub>Mo<sub>0,08</sub>O<sub>3</sub> en la fase monoclinica



### 4.3.2 Medida Magnética

En la *Figura 4.26* se observa la respuesta magnética para  $x=0,08$ ; tal como se hizo para las muestras sintetizadas por el método de producción 1; las principales diferencias se encuentran en el valor máximo de la magnetización que se presenta en la fase ordenada, el cual no es superior a los  $0,027 \mu_B/f.u.$

Figura 4.26 Medidas de magnetización ZFC-FC a 1 kOe para la muestra  $\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$  producida por el método descrito en la figura 4.2



Al comparar las medidas de magnetización realizadas con los resultados de difracción de neutrones (*Figura 4.26* y *Figura 4.19*), se observa que la temperatura de inflexión presente aproximadamente en 169 (1) K, está cercana a la temperatura donde aparece el pico de la fase antiferromagnética 162 (5) K, en las medidas de difracción de neutrones; y el pico que aparece a 237 (1) K, en la medida de magnetización, corresponde a una temperatura donde ya se presenta el cambio de estructural, 260 (5) K en las medidas de difracción de neutrones, al observar la *Figura 4.13* a los 236 (5) K es la temperatura en donde se presenta la pequeña anomalía en los parámetros de red.

De la comparación realizada con información obtenida a partir de los experimentos de difracción de neutrones y medidas de magnetización se infiere que la temperatura donde se observa la inflexión en las medidas de magnetización es aproximadamente la misma donde aparece la transición antiferromagnética en los difractogramas de neutrones, la cual corresponde a la temperatura de Neel,  $T_N$ . De igual forma, la temperatura donde se presenta

un cambio en la pendiente de la curva de magnetización corresponde a una temperatura donde la estructura cristalina se relaja luego del cambio estructural y que hemos denotado como  $T_E$ ; la cual relacionamos con una temperatura de transición estructural.

De este modo se puede inferir que el pico observado en  $T_E$  es una evidencia del cambio estructural, y la inflexión en  $T_N$  a un cambio de orden magnético en las muestras de fase pura. Este resultado es generalizado para las muestras producidas por los otros dos métodos de producción descritos en este documento.

Un experimento de difracción de neutrones es una herramienta muy útil para correlacionar los datos obtenidos con otras técnicas de caracterización. En este caso particular las medidas de difracción de neutrones permitieron establecer el origen en las inflexiones observadas en las curvas de magnetización. También se pudo realizar un seguimiento de la variación de los parámetros estructurales en función de la temperatura y establecer la aparición del ordenamiento antiferromagnético y corroborar ordenamiento orbital presente en las muestras. La mayor resolución en comparación con fuentes de rayos X da confiabilidad en los datos obtenidos

#### **4.4 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL PROCESO 3**

Los resultados obtenidos para  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$  con un tercer tratamiento térmico son mostrados en el anexo 5 (Artículo publicado), a continuación se resumen los principales resultados:

Tabla 4.11. Resultados del refinamiento Rietveld obtenidos en el programa GSAS, las muestras fueron indexadas en un grupo  $Pnma$ (#62).

	$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$
Parámetros de red			
a (Å)	5,3273(1)	5,3368(7)	5,3405(1)
b (Å)	7,5045(1)	7,5064(10)	7,5356(1)
c (Å)	5,3049(1)	5,3134(8)	5,3678(1)
Parámetros de calidad del ajuste			
$R_{wp}$ (%)	3,49	3,79	3,45
$R_p$ (%)	2,45	2,90	2,46
$\chi^2$	2,59	1,65	2,51

Tabla 4.12. Temperaturas  $T_N$  y  $T_E$  obtenidas de las medidas de magnetización.

Muestra	$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$
Transición estructural (K) $T_E$	204	264	293
Transición Magnética (K) $T_N$	160	160	160

#### 4.5 RESULTADOS GENERALES

Acerca del proceso de producción de muestras, de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que las muestras con  $x=0,20$ ,  $0,25$  y  $0,33$  presentan una segunda fase estructural, con los tratamientos realizados no se logró obtener una fase pura. Para  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$  se logró obtener una fase única, a temperatura ambiente para  $x=0,08$  y  $0,10$  se obtiene la formación del material en una estructura  $Pnma$  con los tres procesos de producción, mientras que para el dopaje  $x=0,12$  se obtiene una estructura  $Pnma$  con el proceso de producción 1 y 3 y una estructura  $P21/m$  con el proceso de producción 2. Las medidas de magnetización muestran un comportamiento similar para las muestras con  $x=0,08$ ,  $0,10$  y  $0,12$ . Las diferencias están en el valor máximo de la magnetización en la fase ordenada, la cual es pequeña y débil en comparación a la fase antiferromagnética en todos los procesos de producción. Los diferentes valores de  $T_E$ ,  $T_N$  permanece constante en todas las muestras, ver *Tabla 4.13*.

Tabla 4.13 Temperaturas de transición estructural y magnética par los tres grupos de muestras. Para el segundo y tercer grupo de muestras los datos se obtuvieron de las medidas de magnetización, para el primer grupo de muestras se obtuvo de las medidas de difracción de neutrones.

	Transición estructural (K) $T_E$		
	$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$
Grupo de muestras 1	215	260	272
Grupo de muestras 2	260	283	304
Grupo de muestras 3	204	264	293
	Transición Magnética (K) $T_N$		
	$\text{CaMn}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$
Grupo de muestras 1	145	160	160
Grupo de muestras 2	162	165	161
Grupo de muestras 3	160	160	160

Al comparar nuestros resultados con sistemas similares se tienen las siguientes observaciones:

Con el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$   $x>0,2$  [38], la fase dominante es ferromagnética, mientras que para  $x<0,3$  la fase dominante es antiferromagnética contrario a lo que ocurre en nuestras muestras donde para  $x>0,07$  la fase dominante es antiferromagnética; en ese sistema en particular el momento efectivo disminuye al incrementar el contenido de Ir, en nuestro caso ocurre lo contrario, lo que indicaría la presencia de iones con momentos magnéticos

mayores al ion  $Mn^{+4}$  y  $Mo^{+4}$ . Para las muestras con  $x < 0,2$  la temperatura de Neel tiene una tendencia a decrecer con el aumento en el contenido de Ir, mientras que en nuestro caso se mantiene constante. Aunque la respuesta magnética es diferente, la respuesta eléctrica de los dos sistemas es similar, se tiene una relación del  $\ln R$  con el inverso de la raíz cuarta de la temperatura, lo que sugiere que en nuestro caso la conducción es mediada por fonones mediante el modelo tridimensional de variable-range hopping.

Para muestras  $CaMn_{1-x}Ru_xO_3$  [39] se presenta un comportamiento de la resistividad similar a nuestras muestras, y se presenta magnetoresistencia a 7 T y en diferente valor según la estequiometría. En estas muestras y en muestras de  $CaMn_{1-x}Re_xO_3$  las medidas de magnetización muestran una fase ferromagnética, para  $x > 0,08$  y  $x > 0,10$ , la cual se atribuye al mayor contenido del elemento dopante, en el mismo trabajo se estudia el sistema dopándolo con  $Sn^{+4}$  y las medidas de resistividad muestran un comportamiento aislante con lo cual muestran que la inducción de  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$  es solo posible con iones pentavalentes y no con iones tetravalentes, en nuestro caso las medidas de magnetización no muestran una fase ferromagnética considerable lo cual indicaría que no se generan mezclas de iones  $Mn^{+4}$  y  $Mn^{+3}$  que favorezcan interacciones de intercambio y una fuerte fase ferromagnética, sin embargo, al calcular el magnetón efectivo experimental en la región paramagnética su alto valor, mayor al esperado para el valor nominal de la muestra nos indicaría que se induce subredes con iones de mayor momento magnético.

Por ejemplo en el sistema  $Sm_{0,2}Ca_{0,8}Mn_{1-x}Ru_xO_3$  se atribuye al Ru la inducción de un estado ferromagnético metálico por medio de clusters en la matriz antiferromagnética aislante debido a interacciones de superintercambio entre el  $Ru^{+5}$  y el  $Mn^{+3}$  [40]. Para otros sistemas donde los iones de Mn son sustituidos por otros cationes, ( Mg, Al, Fe, Sn Ti, Nb) debilitan el estado CO y no se ha logrado inducir regiones ferromagnéticas. En este sistema las medidas de magnetización muestran un aumento en el valor máximo de magnetización con el incremento de dopaje acompañado de un incremento en el valor de  $T_C$ . La respuesta resistiva en este sistema es que presenta un comportamiento metálico para  $x=0$  y al doparlo presenta una transición metal-metal. Mostrando también un apreciable valor de CMR.

En el trabajo reportado por A. Maignan y colaboradores, la región  $P2_1/m$  está caracterizada por  $B > 90^\circ$  para las muestras monocristalinas; en nuestro caso el parámetro  $B < 90^\circ$ . En este trabajo la transición estructural fue descrito como un ordenamiento orbital, para 0,10 se da a una temperatura de 260 K y para 0,12 a una temperatura de 300 K. Se presenta a 160 K para las dos muestras un hombro que corresponde a una transición de paramagnética a antiferromagnética  $T_N$ . El ordenamiento es de tipo C [3].

En el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  [41] el volumen aumenta al aumentar  $x$  a temperatura ambiente, lo cual es atribuido a la formación de iones de  $\text{Mn}^{+3}$  de mayor radio iónico que los iones  $\text{Mn}^{+4}$ . En los compuestos con  $x=0,10$  y  $0,12$  ocurre una distorsión monoclinica en donde el ángulo  $\beta$  esta desviado del valor de  $90^\circ$ , esto hace que una diagonal se elongue y la otra se contraiga, provocando un “orden” ferrodistorso de los octaedros  $\text{MnO}_6$  elongados, lo cual es típico en manganitas AFM tipo C con OO. En nuestros compuestos ocurre algo similar, para las tres muestras ocurre una transición de un grupo ortorrómbico a una monoclinica, de los resultados del refinamiento Rietveld se obtiene que las distancias de enlace entre el ión Mn y dos de los cuatro oxígenos ecuatoriales, que forman el octaedro  $\text{MnO}_6$ , sean mayores que los otros dos, esto indica y confirma que se presenta un ordenamiento orbital en las tres muestras.

Para  $0,15$  y  $0,2$  en la estructura  $\text{Pnma}$  se presenta una contracción pronunciada del parámetro de red  $b$  respecto a los parámetros de red  $a$  y  $c$ , lo cual refleja un arreglo antiferrodistorso de octaedros elongados  $\text{Mn}^{+3}$  en el plano  $ac$  típico de manganitas con CO/OO. En el caso de nuestras muestras hay una contracción del parámetro  $b$ , sin embargo, no hay suficiente información para afirmar que ocurre la presencia de una fase CO/OO.

Para  $x=0,10$  durante la transición estructural, la evolución de los parámetros no es continua mientras que para dopajes más altos si lo es, en nuestro caso para  $x=0,08$  se presenta una evolución no continua y para  $x=0,10$  y  $0,12$  si lo es.

La respuesta magnética en el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  [41] es similar en comparación con nuestras muestras; para dopajes con  $x>0,07$  no se observa alguna fase ordenada y se presenta el pico a alta temperatura (TE en nuestro caso) y la inflexión mencionada (TN en nuestro caso), estas se atribuyen a una transición de orden orbital  $T_{OO}$  y transición paramagnética-antiferromagnética  $T_N$  alrededor de  $170$ ; [41].

# CONCLUSIONES

1. El sistema policristalino  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0.07 < x < 0.34$ ) fue producido por el método de reacción de estado sólido, obteniendo dopajes con la presencia de una fase minoritaria ( $x=0.20, 0.25$  y  $0.33$ ) y dopajes con fase pura ( $x=0.08, 0.09, 0.10$  y  $0.12$ ). La producción y obtención del sistema se realizó también al variar el tratamiento térmico del proceso de sinterización. El análisis estructural del sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0.07 < x < 0.34$ ) fue realizado por la técnica de Difracción de Rayos X y la técnica de refinamiento Rietveld, a temperatura ambiente, mostrando que el sistema producido cristaliza en una estructura ortorrómbica, *Pnma* (#62), para todos los tratamientos térmicos, excepto para la estequiometría  $x=0,12$  del segundo grupo de muestras.
2. La técnica de difracción de neutrones permitió analizar la evolución estructural de las muestras de fase pura, mostrando una transición estructural del grupo ortorrómbico *Pnma* (#62) al grupo monoclinico *P2<sub>1</sub>/m* (#11), y la formación de un ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura, con volumen constante de la celda unitaria. Los resultados evidencian la presencia de un ordenamiento orbital (OO) en las tres muestras. El estudio permitió inferir que la incorporación de Mo no induce una fase ferromagnética considerable, pero dicha fase si se ve afectada por el método de producción empleado.
3. Las medidas de magnetización, junto con las medidas de difracción de neutrones, permitieron establecer que el punto de inflexión en las curvas de magnetización corresponde a la temperatura de Neel. Igualmente se determinó que la inflexión presente a temperaturas superiores a la de Neel, en las curvas de magnetización, es originada por un cambio estructural de las muestras, asociado a la aparición de OO, tal como ha sido descrito por otros autores [39-41].



4. Las medidas de resistencia eléctrica realizadas en el sistema  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $0.07 < x < 0.34$ ), muestran un comportamiento de tipo semiconductor y presenta una dependencia con el inverso de la raíz cuarta de la temperatura, ajustado al descrito en el mecanismo de “variable-range hopping”.

# ANEXOS

## ANEXO 1 RESULTADOS DE REFINAMIENTO RIETVELD DE RAYOS X

En el presente anexo se muestra las gráficas de los refinamientos Rietveld de rayos X para las muestras  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x=0,09, 0,10, 0,12, 0,25$  y  $0,33$ ) de los difractogramas tomados a temperatura ambiente, preparadas a una tasa de calentamiento de  $1,8^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las muestras con dopaje  $x=0,09, 0,10$  y  $0,12$  corresponden a las estequiometrias que presentan una sola fase, los refinamientos fueron realizados tomando como estructura teórica la del grupo  $Pnma$  (#62), la cual mostró mejores parámetros de bondad que la realizada con la estructura monoclinica  $P2_1/m$  (#11).

En la Tabla A1 se muestran los parámetros de red para las muestras que tienen la presencia de la fase de  $\text{CaMoO}_4$ .

Figura A1. Refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09}\text{O}_3$

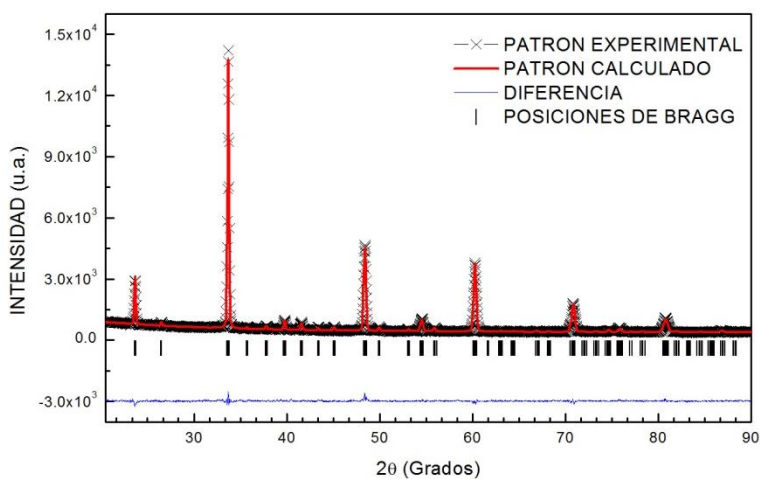


Figura A2. Refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$

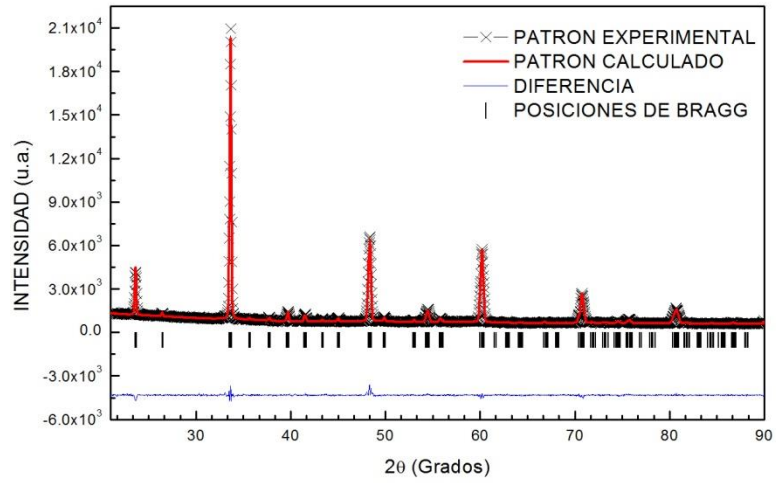


Figura A3. Refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$

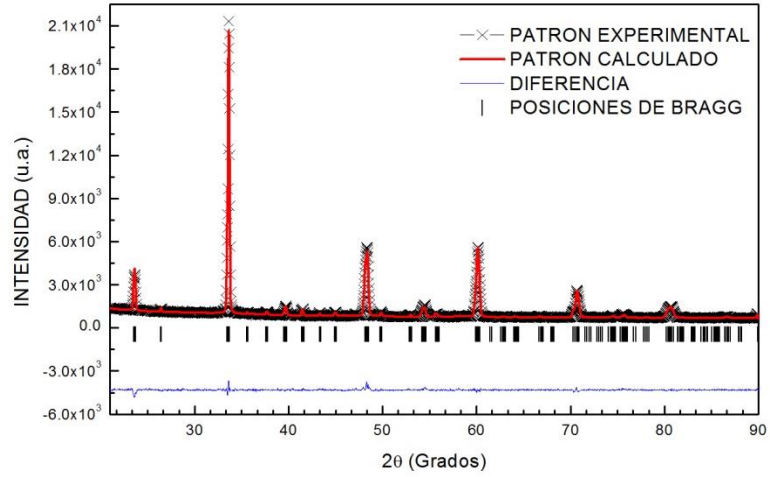


Figura A4. Refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$

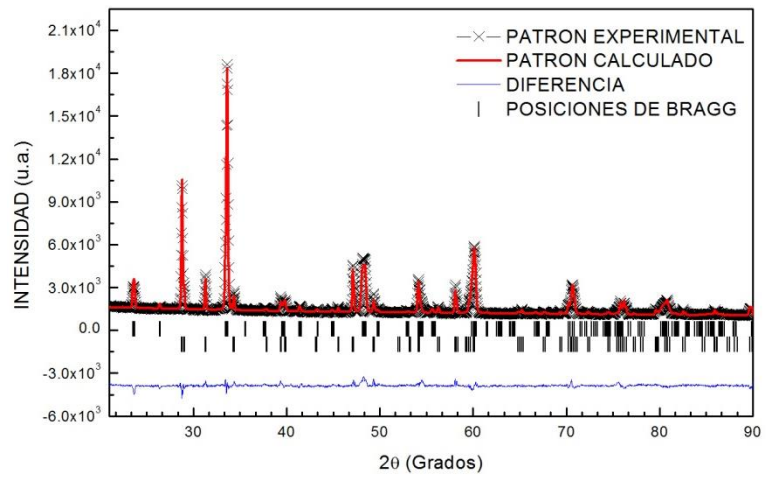


Figura A5. Refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$

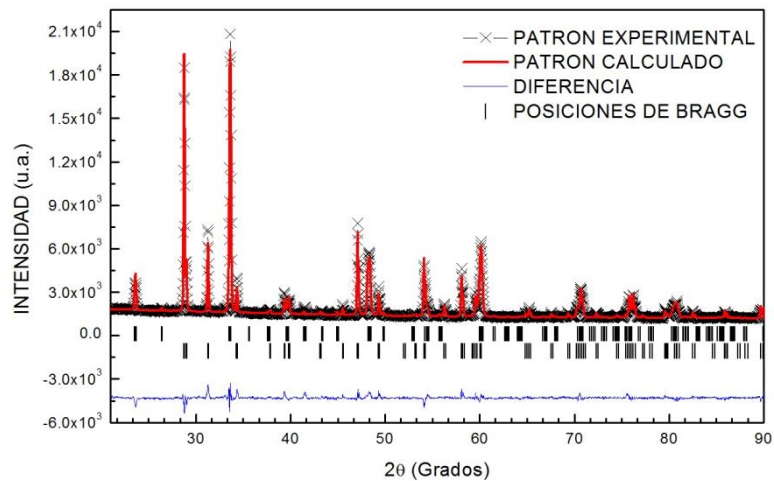


Tabla A1. Resultados del refinamiento Rietveld para las muestras con dopaje  $x=0,20, 0,25$  y  $0,33$

	Muestra		
	$\text{CaMn}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$	$\text{CaMn}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$
Parámetros de red			
a (Å)	5,3609(7)	5,3586(5)	5,3484(1)
b (Å)	7,5133(6)	7,5160(8)	7,5200(2)
c (Å)	5,3308(3)	5,3284(5)	5,3251(1)
Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	214,7201	214,6095	312,0400
Indicadores de calidad del ajuste			
$R_B$ (%)	9,64	10,40	9,01
$R_F$ (%)	11,60	12,80	10,90
$\chi^2$	3,27	3,64	3,82

## ANEXO 2 RESULTADOS DE MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN

Figura A6 Medida de magnetización ZFC-FC a 1 kOe para la muestra con dopaje a)  $x=0,09$  b)  $x=0,10$  c)  $x=0,12$  d)  $x=0,25$  e)  $x=0,33$

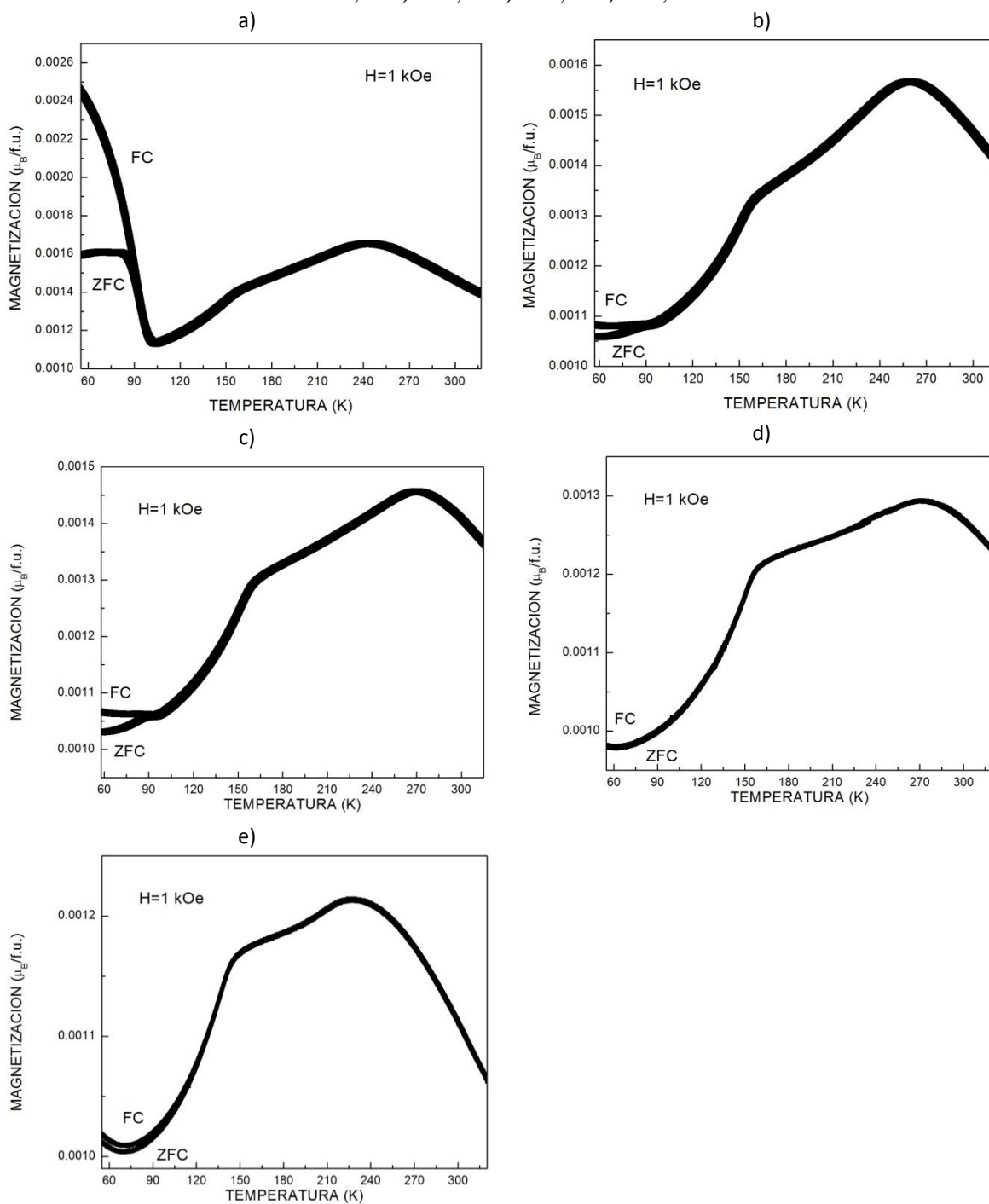
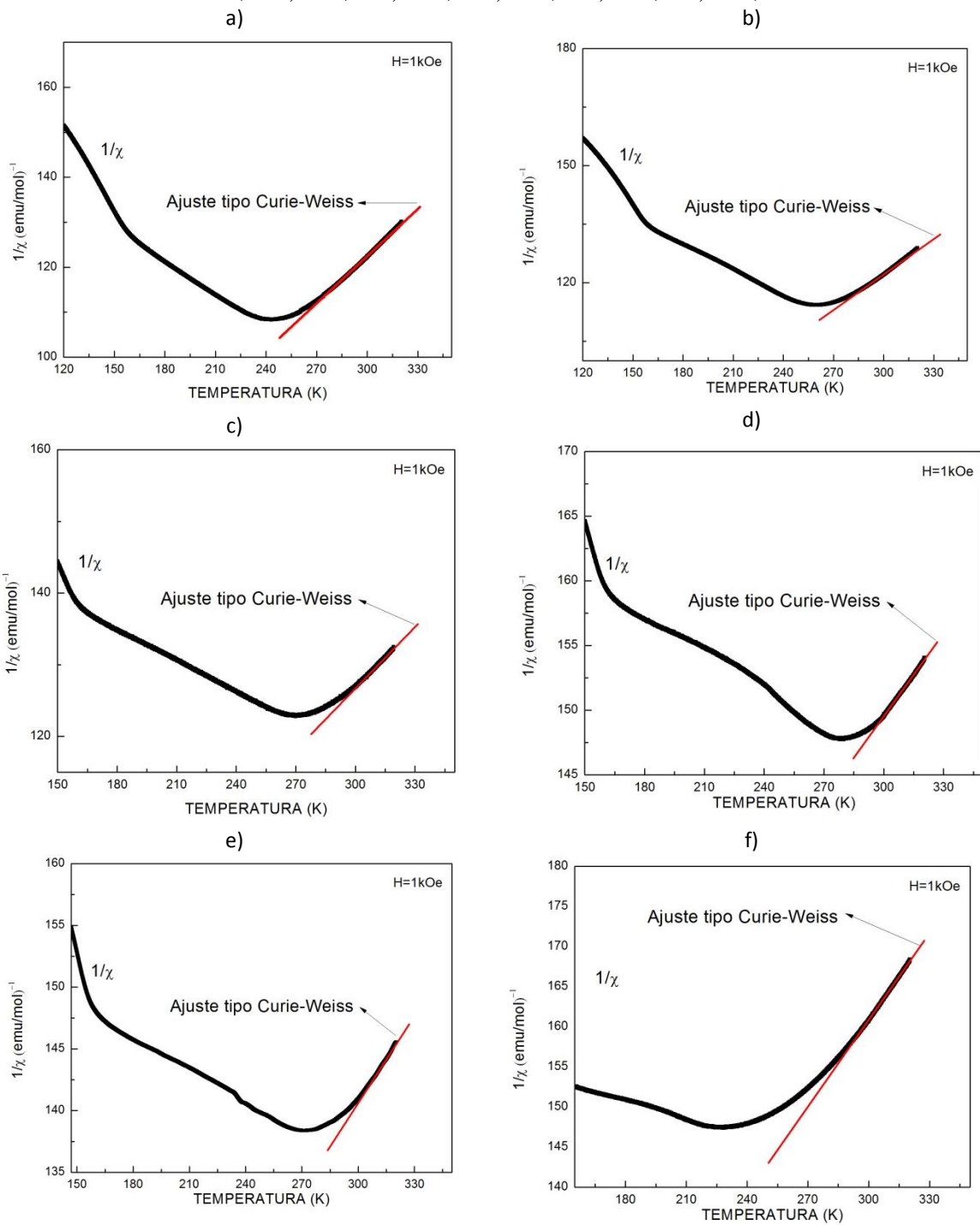


Figura A7 Inverso de la susceptibilidad y ajuste tipo Curie-Weiss para muestras con dopaje a)  $x=0,09$  b)  $x=0,10$  c)  $x=0,12$  d)  $x=0,20$  e)  $x=0,25$  f)  $x=0,33$



La Figura A6 muestra la medida de magnetización en el modo ZFC-FC a 1 kOe para las muestras con dopaje  $x=0,09$ ,  $0,10$ ,  $0,12$ ,  $0,25$  y  $0,33$ , en éstas se observa que la parte ordenada es despreciable y disminuye conforme aumenta el dopaje, por encima de los 90 K la forma es similar en todas las muestras. En la Figura A7 se da un ejemplo donde se ha realizado el ajuste tipo Curie-Weiss.

### ANEXO 3 RESULTADOS DE MEDIDAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA

Figura A8 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestras con dopaje

a)  $x=0,09$  b)  $x=0,10$  c)  $x=0,12$  d)  $x=0,20$  e)  $x=0,25$  f)  $x=0,33$

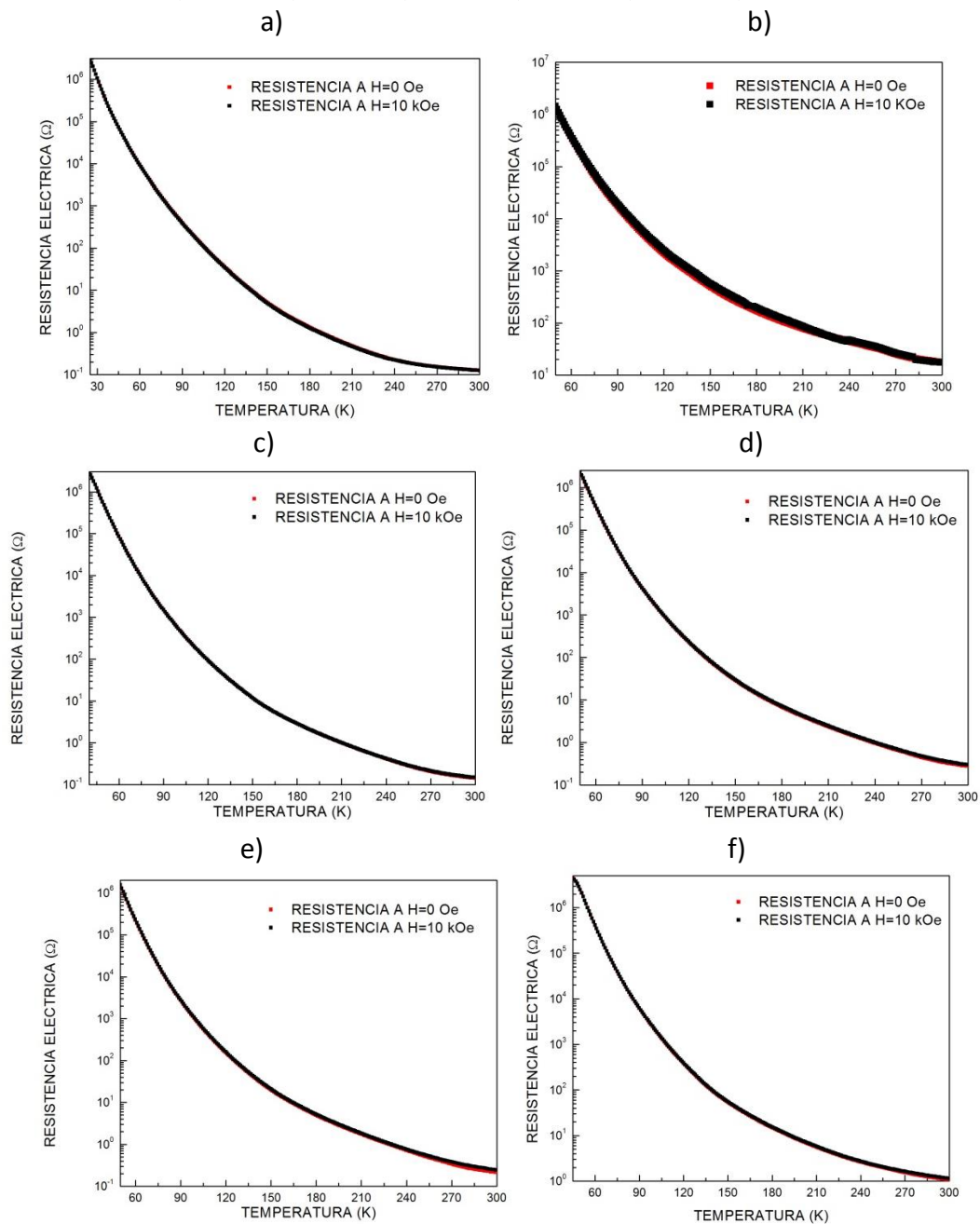
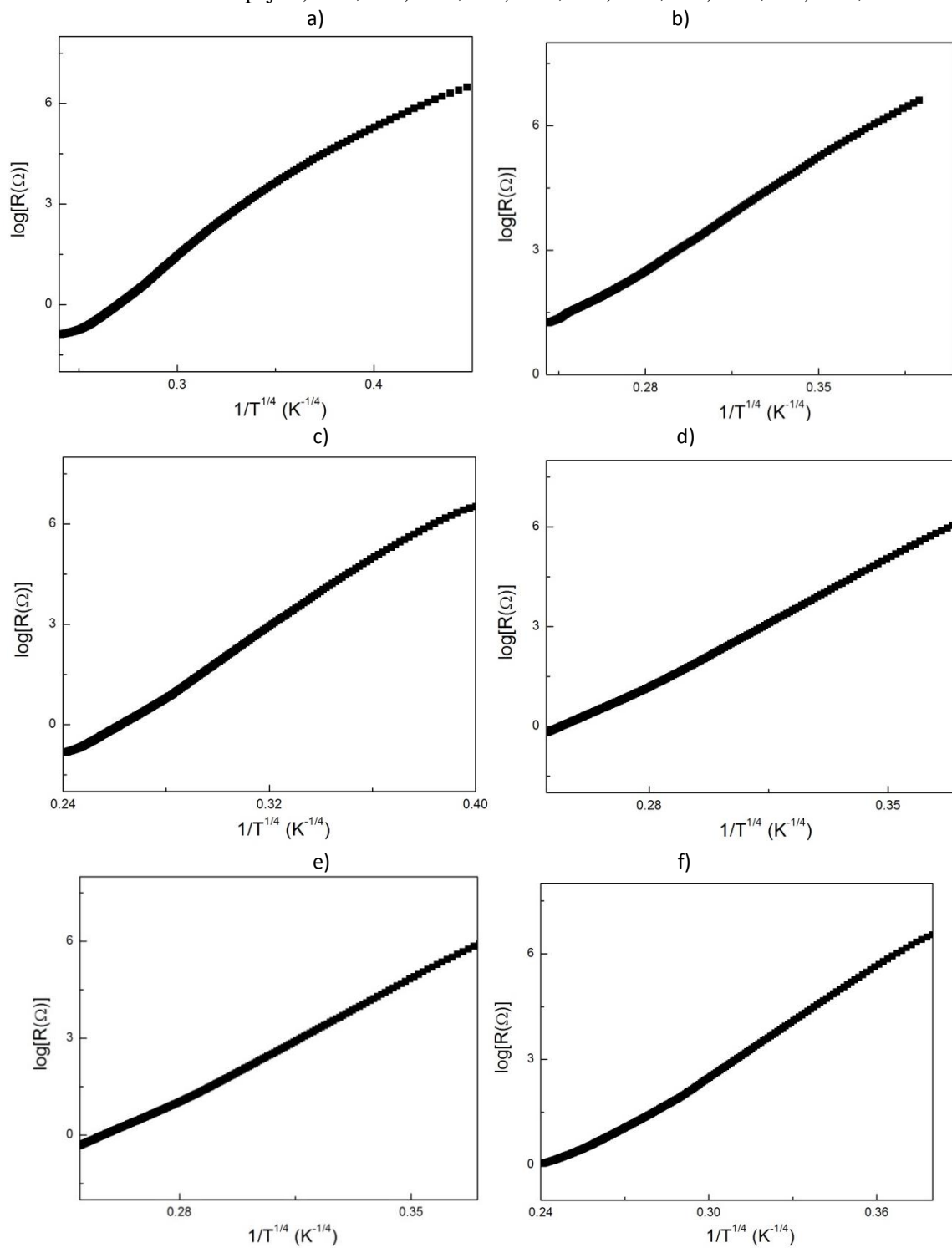




Figura A9 Logaritmo de la resistencia en función del inverso de la raíz cuarta de la temperatura para muestras con dopaje a)  $x=0,09$  b)  $x=0,10$  c)  $x=0,12$  d)  $x=0,20$  e)  $x=0,25$  f)  $x=0,33$

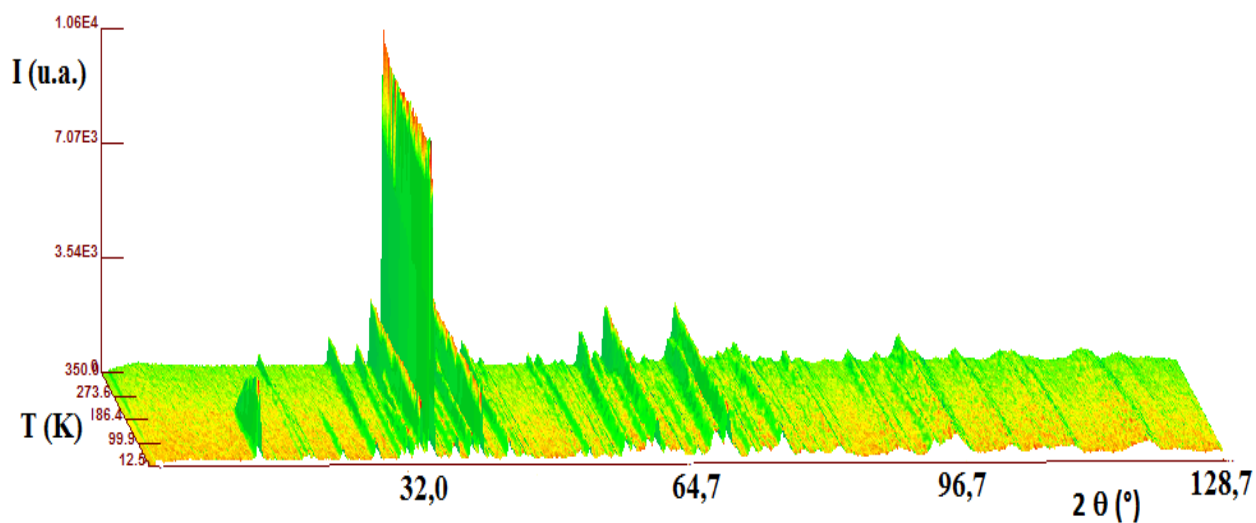


#### ANEXO 4 RESULTADOS DE REFINAMIENTO RIETVELD DE NEUTRONES

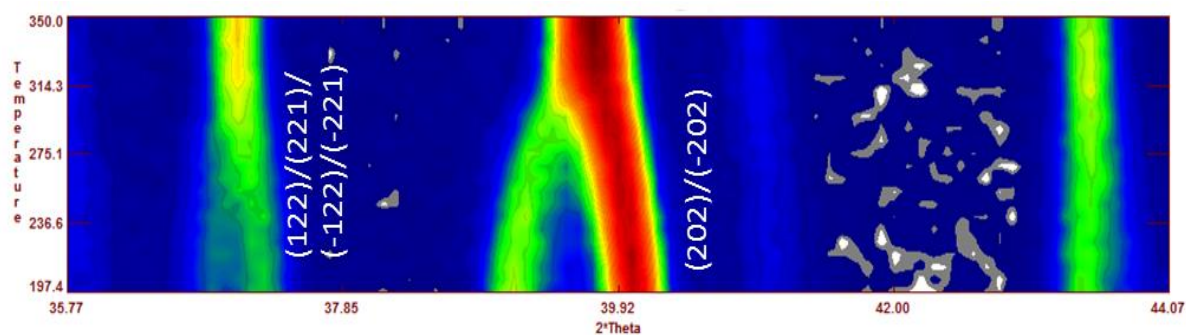
A continuación se muestra los gráficos de los difractogramas de neutrones para las muestras con dopaje  $x=0,10$  y  $0,12$ .

Figura A 10 a) Difractogramas de neutrones superpuestos para la muestra con dopaje  $x=0,1$  en 3D  
b) evolución de la reflexión (202) en función de la temperatura y ángulo  $2\theta$  que muestra la transición estructural  
c) pico característico del ordenamiento antiferromagnético observado en la difracción de neutrones.

a)



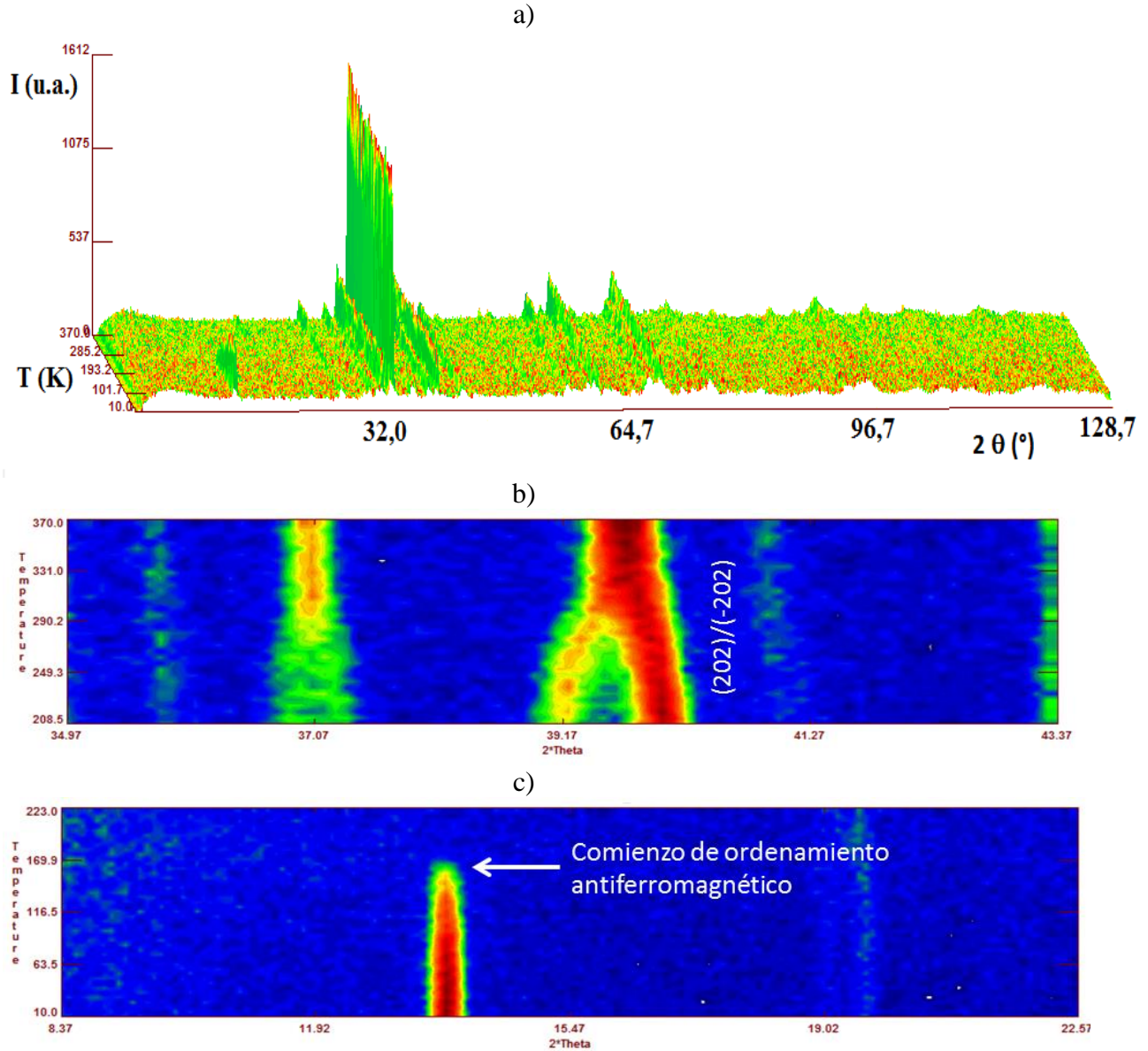
b)



c)



Figura A11 a) Difractogramas de neutrones superpuestos para la muestra con dopaje  $x=0,12$  en 3D  
 b) evolución de la reflexión (202) en función de la temperatura y ángulo  $2\theta$  que muestra la transición estructural c) pico característico del ordenamiento antiferromagnético observado en la difracción de neutrones.



En las figuras A10 y A11 muestran el mismo comportamiento cualitativo que la muestra con dopaje  $x=0,08$ : una transición estructural que se evidencia en la evolución de la reflexión (202) y a bajas temperaturas la aparición de un pico característico de la formación de un ordenamiento antiferromagnético.

Figura A12 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$  a 11 K

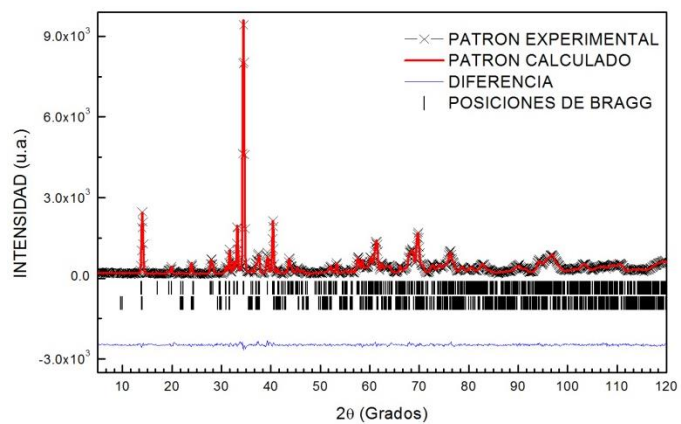


Figura A13 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$  a 253 K

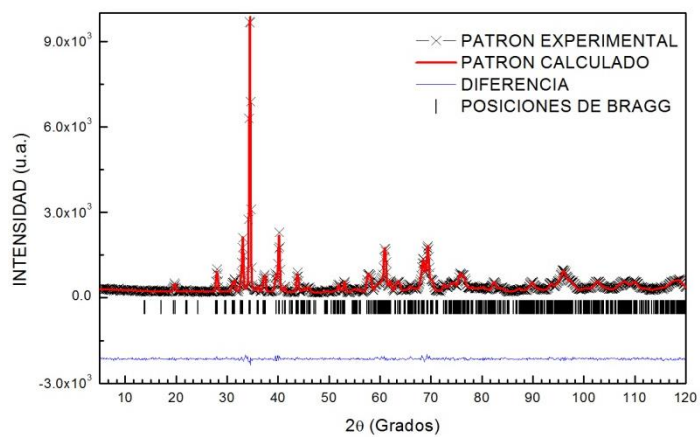


Figura A14 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$  a 320 K

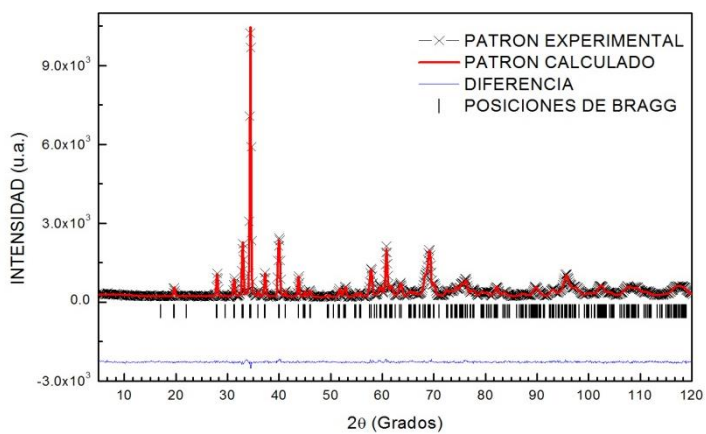


Figura A15 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$  a 9 K

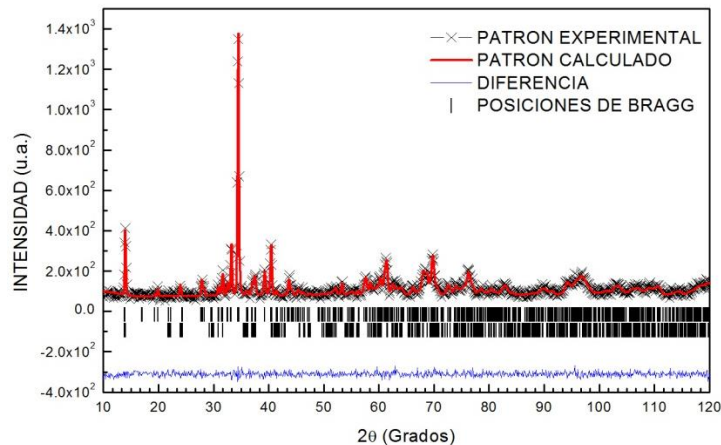


Figura A16 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$  a 255 K

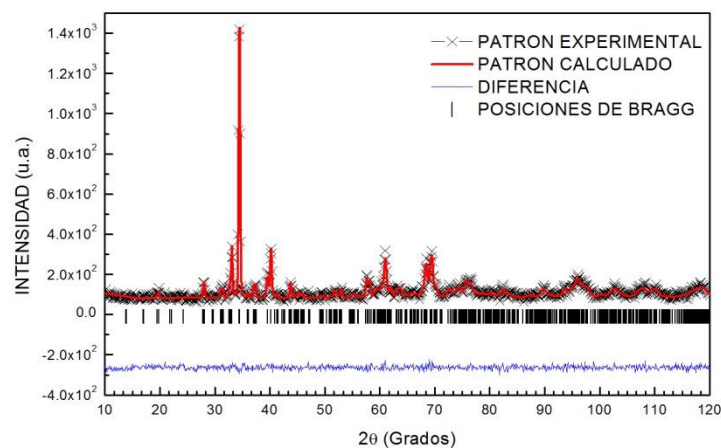
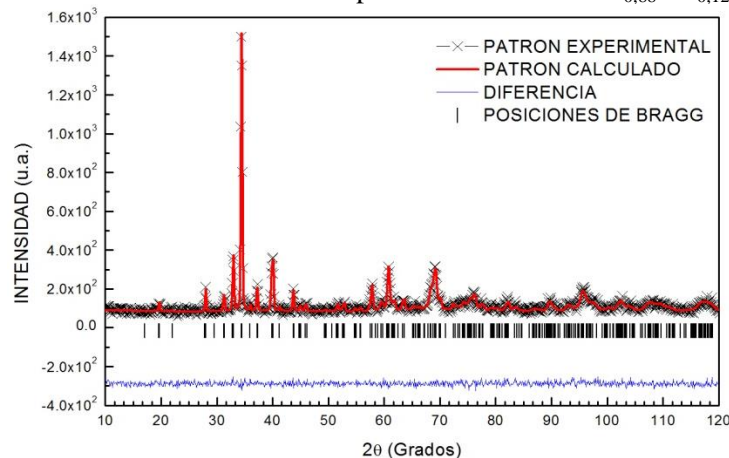


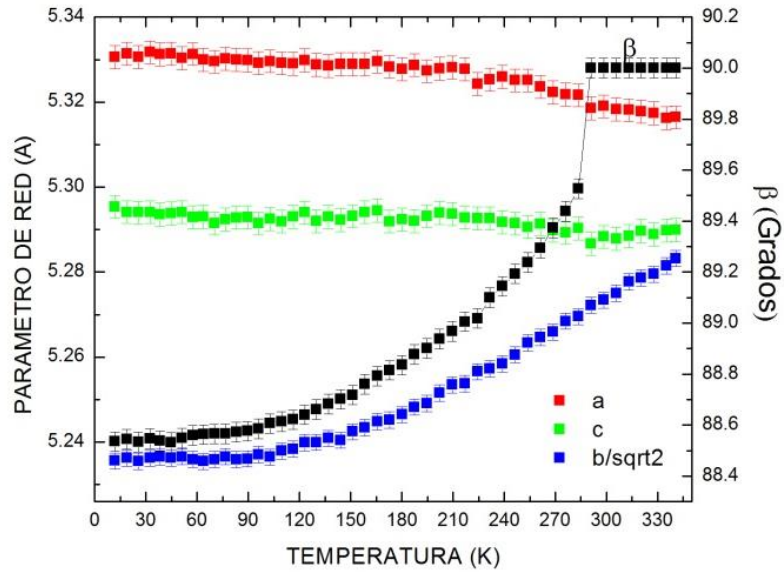
Figura A17 Resultado del refinamiento para la muestra  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$  a 319 K



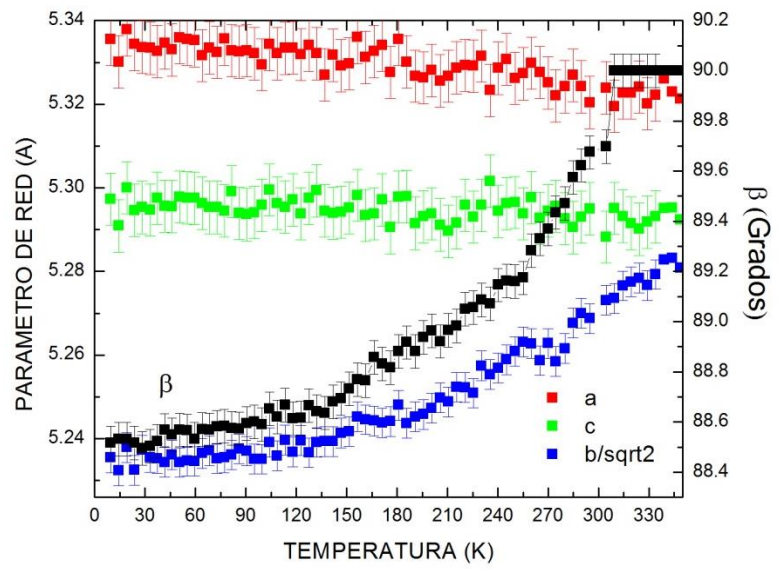
En las figuras A12 a A17 se muestran los refinamientos de neutrones realizados para las muestras con dopajes  $x=0,1$  y  $0,12$  cuando está presente la estructura ortorrómbica, la

monoclínica y la fase ferromagnética. La evolución de los parámetros de red se muestran en las Figura A18.

Figura A18 Variación del volumen de la celda unidad en función de la temperatura para la muestra  
a)  $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_3$  b)  $\text{CaMn}_{0,88}\text{Mo}_{0,12}\text{O}_3$   
a)



b)



En la Tabla A2 se muestran los indicadores de calidad del ajuste para los refinamientos Rietveld mostrados de difracción de neutrones, para la muestra con dopaje  $x=0,08$  los gráficos se muestran en la sección 4.2, y para los dopajes  $x=0,10$  y  $0,12$  corresponde a los gráficos mostrados en esta sección.

Tabla A2 Indicadores de calidad del ajuste para los refinamientos Rietveld mostrados.

	Estructura	Magnética	$P2_1/m$	$Pnma$
CaMn <sub>0,92</sub> Mo <sub>0,08</sub> O <sub>3</sub>	Indicador	R <sub>M</sub> (%) 2,60		
	R <sub>B</sub> (%)	2,87	2,31	2,46
	R <sub>F</sub> (%)	1,70	1,51	1,67
	$\chi^2$	1,97	1,49	1,58
CaMn <sub>0,90</sub> Mo <sub>0,10</sub> O <sub>3</sub>		R <sub>M</sub> (%) 4,32		
	R <sub>B</sub> (%)	3,00	2,55	3,06
	R <sub>F</sub> (%)	1,86	1,67	1,99
	$\chi^2$	2,05	1,63	1,48
CaMn <sub>0,88</sub> Mo <sub>0,12</sub> O <sub>3</sub>		R <sub>M</sub> (%) 8,89		
	R <sub>B</sub> (%)	6,27	6,82	6,26
	R <sub>F</sub> (%)	3,70	4,20	4,47
	$\chi^2$	1,21	1,18	1,20

***ANEXO 5 ARTÍCULO PUBLICADO CON LAS MEDIDAS REALIZADAS PARA LAS MUESTRAS PRODUCIDAS POR EL TERCER MÉTODO DESCRITO EN LA FIGURA 4.3***

A continuación se presenta el artículo titulado: Structural and Magnetic Study of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) System, producto originado del desarrollo del trabajo de maestría. Las muestras caracterizadas en este artículo corresponden al grupo de muestras 3 descritas en el trabajo, las cuales fueron producidas a una razón de calentamiento y enfriamiento de  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , tratamiento térmico descrito en la figura 4.3.



## Structural and Magnetic Study of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) System

G. I. Supelano · A. J. Barón-González ·  
D. Martínez Buitrago · A. Sarmiento Santos ·  
C. A. Parra Vargas · L. T. Corredor · J. Albino Aguiar

Received: 29 August 2014 / Accepted: 3 October 2014  
© Springer Science+Business Media New York 2014

**Abstract** In this paper, we analyze the structural, morphological, and magnetic properties of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system prepared by the usual solid-state reaction method. The results obtained by scanning electron microscopy (SEM) show an appropriate sintering process, and energy dispersive spectroscopy (EDS) shows that there is not a presence of strange elements. The X-ray diffraction analysis (XRD), through the Rietveld method, reveals that samples crystallize in a *Pnma* (62) orthorhombic structure, with an increase in the unit cell volume as a function of Mo concentration. Curves of magnetization zero field cooling (ZFC)-field cooling (FC) in a temperature range of 50 to 350 K show similar paramagnetic behavior of every applied field above 110 K in each one of the Mo doping. Below this temperature, the magnetic response becomes ferromagnetic. The antiferromagnetic transition was analyzed by fitting of the Curie-Weiss law. An increase in total effective magnetic moment and Neel temperature, ranging from 200 to 295 K, is observed when Mo concentration increases in  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system.

**Keywords** Magnetic materials · Magnetic analysis · Antiferromagnetic materials · Magnetic susceptibility

G. I. Supelano (✉) · A. J. Barón-González ·  
A. Sarmiento Santos · C. A. Parra Vargas  
Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Grupo Física  
de Materiales (GFM), Universidad Pedagógica y Tecnológica  
de Colombia, Avenida Central del Norte, Vía Paipa,  
Tunja, Boyacá, Colombia  
e-mail: ivan.supelano@uptc.edu.co

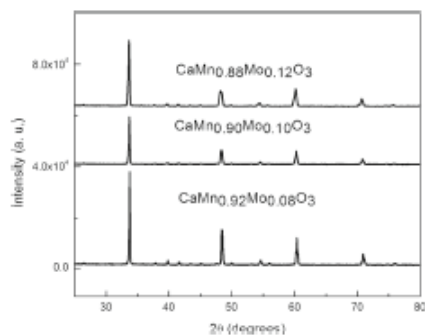
D. Martínez Buitrago · L. T. Corredor · J. Albino Aguiar  
Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados,  
Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco,  
Recife, Pe 50970-901, Brazil

### 1 Introduction

Compounds with perovskite structure ( $\text{ABO}_3$ ) have been studied because of its great variety of physical properties that they exhibit. In particular, the manganite  $\text{CaMnO}_3$  crystallizes in an orthorhombic structure and presents anti-ferromagnetic behavior with a G-type structure [1–4]. Theoretical and experimental studies based in the  $\text{CaMnO}_3$  manganite performing substitutions in Ca positions for  $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -like system [5–9], substitutions in Mn positions for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{R}_x\text{O}$ -like system [10–12], and studying oxygen deficiencies in  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  structure [13, 14] have been carried out. These materials have exhibited some properties like colossal magnetoresistance, ordering phenomena, and insulating-metal transitions which were induced by magnetic fields. In particular  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  system has shown ferromagnetic behavior to low temperatures which has been produced by floating zone technique [15]. In this paper, we make the structural, morphological, and magnetic as a function of temperature analysis of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system produced by the solid-state reaction method.

### 2 Experimental Details

$\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ )-like perovskite samples were prepared by the solid-state reaction method using  $\text{CaCO}_3$  (99.9999 %),  $\text{MnO}_2$  (99.99 %), and  $\text{MoO}_2$  (99 %) oxides in powder. These oxides were dried, weighed in stoichiometric amounts, and finally, mixed and macerated for 2 h in agate mortar. The mixtures were calcined at 1000 °C for 48 h and sintered at 1260 °C for 90 h. The calcination and sintering steps were performed in an electric furnace. Structural characterization was performed by

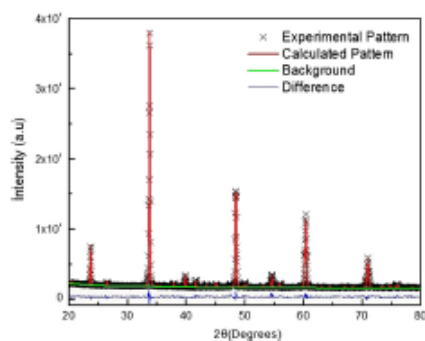


**Fig. 1** X-ray diffraction pattern of the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system

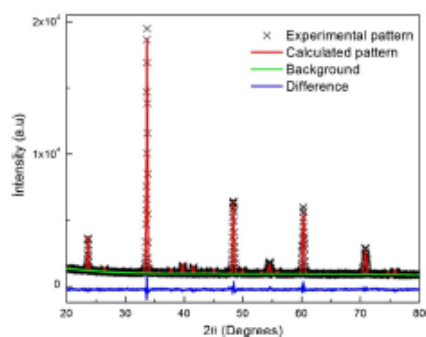
Rietveld refinement of X-ray in GSAS and PCW23 codes; diffractograms were obtained with a PANalytical X'Pert's X ray diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54064 \text{ \AA}$ ) at room temperature. The surface was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with elemental analysis (EDS). Magnetization measurements in function of the temperature were made in the zero field cooling (ZFC)-field cooling (FC) mode at different magnetic fields (from 50 Oe to 20 kOe) by VersaLab magnetometer.

### 3 Results and Discussion

The pattern of X-ray diffraction at room temperature and Rietveld refinement profile for  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system is shown in Figs. 1, 2, 3 and 4; the



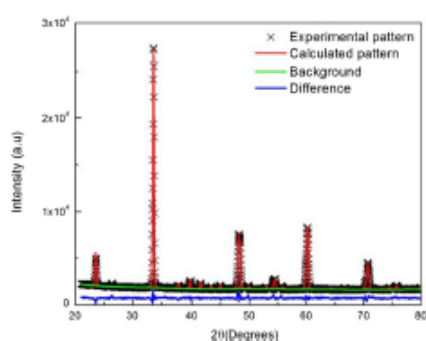
**Fig. 2** Rietveld refinement profile for the  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$  sample



**Fig. 3** Rietveld refinement profile for the  $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$  sample

red line corresponds to theoretical pattern fitted by the program GSAS; the crosses represent the experimental pattern; green line represents the background; and the blue line the difference between the fitted pattern and the experimental pattern. The three samples are indexed as an orthorhombic perovskite structure with  $Pnma$  (62) space group, which shows that for these molybdenum concentrations the phase is stable. The statistical parameters of fitting, lattice parameters, atomic positions, and cell volume determined from Rietveld refinements are summarized in Table 1. In this work, the sample with  $x = 0.12$  crystallizes in a  $Pnma$  structure, unlike that reported by A. Maignan et al. [15].

Table 1 displays the structural details obtained from Rietveld refinement of X-ray diffraction. Observing at the experimental data in this table, we remark that there is an increment in the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  lattice parameters with arise



**Fig. 4** Rietveld refinement profile for the  $\text{CaMn}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_3$  sample

**Table 1** Lattice and statistical parameters from Rietveld refinement

	CaMn <sub>0.92</sub> Mo <sub>0.08</sub> O <sub>3</sub>	CaMn <sub>0.90</sub> Mo <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub>	CaMn <sub>0.88</sub> Mo <sub>0.12</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Lattice parameters</b>				
<i>a</i> (Å)	5.3273(1)	5.3368(7)	5.3405(1)	
<i>b</i> (Å)	7.5045(1)	7.5064(10)	7.5356(1)	
<i>c</i> (Å)	5.3049(1)	5.3134(8)	5.3678(1)	
<b>Statistical parameters of fitting</b>				
R <sub>wp</sub> (%)	3.49	3.79	3.45	
R <sub>p</sub> (%)	2.45	2.90	2.46	
χ <sup>2</sup>	2.594	1.652	2.505	
<b>Atomic positions</b>				
Ca	<i>x</i>	0.5224(5)	0.5301(5)	0.5205(7)
	<i>y</i>	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)
	<i>z</i>	0.5079(8)	0.4989(14)	0.5106(10)
occ		1.007	1.050	1.012
Mn	<i>x</i>	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
	<i>y</i>	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
	<i>z</i>	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)
occ		0.915	0.903	0.876
Mo	<i>x</i>	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
	<i>y</i>	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
	<i>z</i>	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)
occ		0.078	0.106	0.119
O(1)	<i>x</i>	0.9239(12)	0.9943(18)	0.9856(19)
	<i>y</i>	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)
	<i>z</i>	0.3419(13)	0.4094(23)	0.4773(14)
occ		0.970	1.043	0.995
O(2)	<i>x</i>	0.2711(9)	0.2927(16)	0.3019(10)
	<i>y</i>	0.0256(6)	0.0267(12)	0.0556(5)
	<i>z</i>	0.7215(9)	0.7046(17)	0.6977(8)
occ		0.991	1.001	0.997
<b>Cell volume <i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>				
	212.085(4)	212.862(90)	216.019(8)	

of the Mo doping which increments the cell volume; this increment is due to shift in position of O(1) and O(2) atoms, especially of O(1) atom.

The morphology of samples surface was analyzed by SEM. Surface images of CaMn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (*x* = 0.08, 0.10, 0.12) system are shown in Figs. 5, 6, and 7. In these figures, a homogeneous formation of grains and well-defined necks are observed, which indicate an appropriate sintering state. The rounded pores formed on the surface of

the samples show also the appropriate sintering state. The observed grain sizes on the sample surface are between 2.5 μm and 6.6 μm for CaMn<sub>0.92</sub>Mo<sub>0.08</sub>O<sub>3</sub>; 5.12 μm and 9 μm for CaMn<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>; and 5.83 μm to 10.83 μm for CaMn<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>. As seen, the grain size increases with the molybdenum content. This can be explained by the tendency of the manganese to form more stable oxides than molybdenum [16]. Elemental analysis obtained by EDS shows that there is not a presence of strange elements.

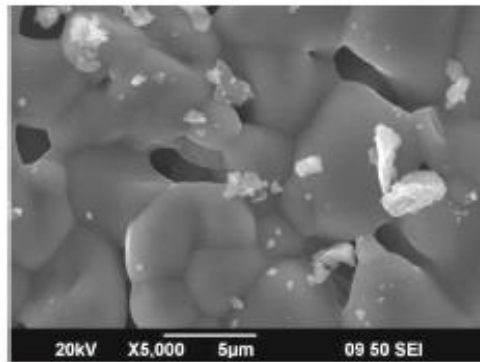


Fig. 5 SEM micrographs of the  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$  sample

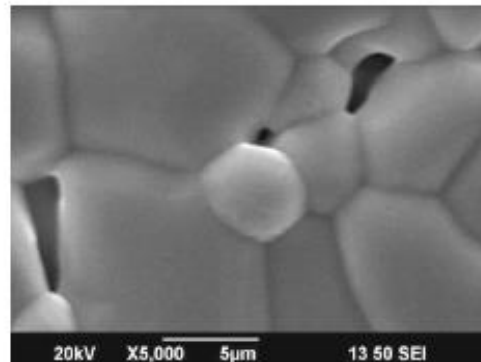


Fig. 7 SEM micrographs of the  $\text{CaMn}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_3$  sample

Temperature dependence of magnetic response in ZFC and FC mode, performed for  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  system ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) between 50 and 350 K at 1 kOe, is presented on Fig. 8.

Figure 9 shows the inverse of magnetic susceptibility, descending in temperature, it is appreciated an antiferromagnetic-like behavior for three samples, where the temperature of this magnetic transition is labeled as  $T_N$  (Table 2). Continuing, it is appreciated a ferromagnetic-like behavior, the temperature of this magnetic transition is labeled as  $T_C$ . Between the ferromagnetic and antiferromagnetic behaviors that is appreciated, an inflection in the curve which is more notable in the sample with doping  $x = 0.12$  are observed in other samples where they occurred in the charge and orbital ordering [17]; further studies are necessary to understand the anomalies between 150 and 225 K. Comparing these results with that presented by A. Maignan et al. [15], there is a different magnetic response at low

temperatures and similar magnetic response to high temperatures with differences in  $T_N$  values. Important to the result than the magnetic response in antiferromagnetic region is present inclusive in the sample with doping  $x = 0.12$ , which crystallizes in the  $Pnma$  structure.

Summary below  $T_C$ , at high applied fields, the magnetic response is similar for the three samples in which the value of the magnetization in the ZFC is less than the value of the magnetization in the FC. In Fig. 9, we observe that magnetic response decreases with the molybdenum content also. Some authors observed that the grain size influences this behavior [18, 19]. It is noteworthy that  $T_C$  remains approximately the same in all samples. The value after the saturation magnetization at 50 K decreases with increasing Mo concentration. On the other hand, Neel temperature,  $T_N$ , increases

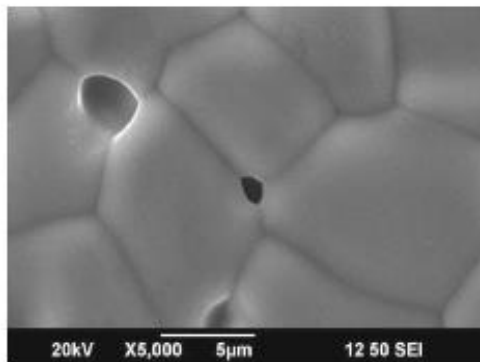


Fig. 6 SEM micrographs of the  $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$  sample

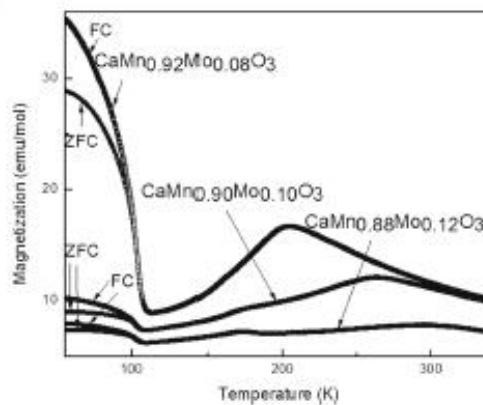
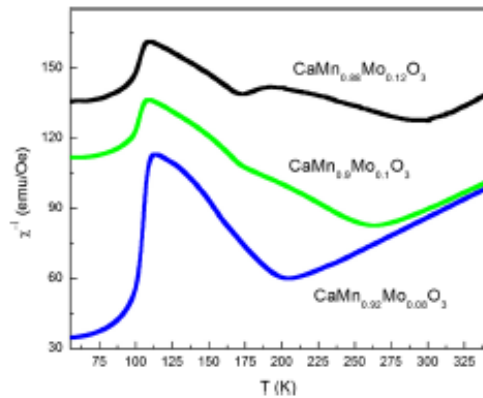


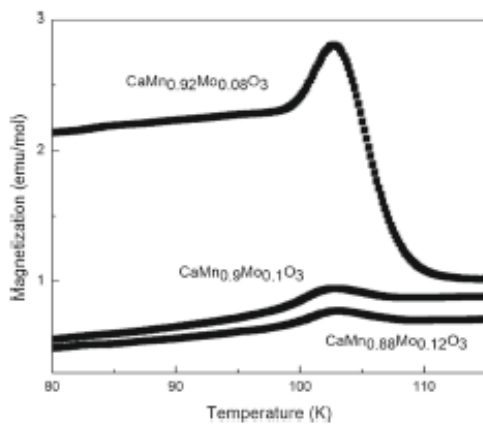
Fig. 8 Magnetization ZFC-FC with an applied field of 1 kOe for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system



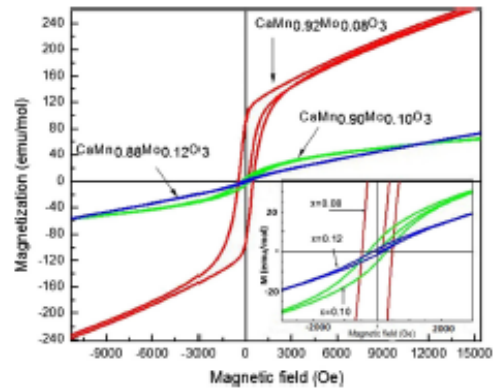
**Fig. 9** Susceptibility inverse for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system

with increasing Mo concentration (see Table 2), according with volumetric variation of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system (see Table 1).

Fitting Curie-Weiss law of data was carried out in the temperature range of paramagnetic behavior for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system. Fitting of the Curie-Weiss law was obtained from the Curie constant ( $C$ ), the Curie-Weiss temperature, and the effective magnetic moment ( $\mu_{\text{exp}}$ ); the data is summarized in Table 2, where  $\mu_{\text{exp}}$  is compared with the theoretically calculated effective magnetic moment ( $\mu_{\text{th}}$ ) [20]. Values of  $\mu_{\text{th}}$  correspond to  $\text{Mn}^{+4}$  and  $\text{Mo}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  and  $\text{Mo}^{+4}$ , and  $\text{Mn}^{+4}$  and  $\text{Mo}^{+3}$  ions for  $x = 0.08$ ,  $x = 0.10$ , and  $x = 0.12$ , respec-



**Fig. 10** Magnetization ZFC with an applied field of 100 Oe for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system below  $T_C$



**Fig. 11** Hysteresis loop for the  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$  sample

tively. This suggests a possible charge ordering (CO) [15] between  $\text{Mn}^{+4}$  ion with  $\text{Mo}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+4}$ , and  $\text{Mo}^{+6}$  ions. In these configurations for  $x = 0.08$ , magnetic contribution of Mo ion is not observed. The fact that the experimental value of  $\mu_{\text{exp}}$  is less than  $\mu_{\text{th}}$ , it is an indication of the possible presence of an antiferromagnetic phase in accordance with other studies [18]. As observed in Table 2, the effective magnetic moment grows when molybdenum content increases.

In Fig. 10, ZFC magnetization measurements for  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  system at 100 Oe applied field is shown. In this figure, a peak at about 102 K (below  $T_C$ ) is evident. This peak is observed for applied fields between 50 and 200 Oe which vanish at higher applied field. This peak is attributed to spin glass state, as has been described from other samples [8, 21]. Figure 11 shows the magnetic hysteresis measurement at 50 K for the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  system ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ). In this figure, it is observed that the ferromagnetic response decreases when molybdenum concentration increases; it appreciates in detail in the inset of Fig. 11. The saturation magnetization value is 178 emu/mol and the coercive field value is 462 Oe for the  $\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$  sample at 50 K.

**Table 2** Critic temperatures and magnetic parameters

Sample	$T_C$ (K)	$T_N$ (K)	$C$ (emu K/mol)	$\mu_{\text{exp}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{th}}$ ( $\mu_B$ )
$\text{CaMn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08}\text{O}_3$	113.75	204.61	1.81	3.79	3.87
$\text{CaMn}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{O}_3$	108.01	264.59	2.70	4.63	4.79
$\text{CaMn}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_3$	108.77	293.78	3.72	5.44	5.47

<sup>a</sup> $\mu_B$  Bohr magneton

#### 4 Conclusion

The present study shows that polycrystalline  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) samples produced by the solid-state reaction method crystallized at room temperature in an orthorhombic structure with the  $Pnma$  (63) space group and a homogeneous morphology. The magnetic characterization reveals a ferromagnetic behavior below 114 K, which is approximately constant in the  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.08, 0.10, 0.12$ ) system, which differs in the magnetic response of monocrystal reported by another author [15], while the magnetic response to high temperatures agree. This suggests a charging ordering between  $\text{Mn}^{+4}$  ions sublattice and  $\text{Mo}^{+6}$ ,  $\text{Mo}^{+4}$ , and  $\text{Mo}^{+3}$  ions sublattice. This system is interesting due the various behaviors along the temperature and the response at the applied field.

#### References

- Loshkarev, N., Mostovshchikova, E.: Electron-doped manganites based on  $\text{CaMnO}_3$ . *Phys. Metals Metallogr.* **113**, 19–38 (2012)
- Zhang, F., Lu, Q., Zhang, X., Zhang, J.: First principle investigation of electronic structure of  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric compound oxide. *J. Alloys Compd.* **509**, 542–545 (2011)
- Freeland, J., Chakhalian, J., Boris, A., Tonnerre, J., Kavich, J., Yordanov, P., et al.: Charge transport and magnetization profile at the interface between the correlated metal  $\text{CaRuO}_3$  and the antiferromagnetic insulator  $\text{CaMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* **81**, 094414–1–094414–7 (2010)
- Benedek, N., Mulder, A., Fennie, C.: Polar octahedral rotations: a path to new multifunctional materials. *J. Solid State Chem.* **195**, 11–20 (2012)
- Nguyen, T., Bach, T., Pham, H., Pham, The Tân., Nguyen, D., Hoang, N.: Magnetic state of the bulk, surface and nanoclusters of  $\text{Ca}_3$ : a DFT study. *Phys. B* **406**, 3613–3621 (2011)
- Dunaevskii, S., Deriglazov, V.: Magnetic and orbital structures of manganites in the electron doping region. *Phys. Solid State* **45**, 714–717 (2003)
- Neumeier, J., Cohn, J.: Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* **61**, 14319–14322 (2000)
- Khomchenko, V., Troyanchuk, I., Mantyskaya, O., Tovar, M., Szymczak, H.: Crystalline and magnetic structures of  $\text{La}_{1-x}\text{BiMnO}_{3+d}$  manganites. *J. Exp. Theor. Phys.* **103**, 54–59 (2006)
- Choi, S., Lim, C., Seo, W.: Thermoelectric properties of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$  perovskite system (R: Pr, Nd, Sm) for high-temperature applications. *J. Elect. Mat.* **40**, 551–556 (2011)
- Xu, G., Funahashi, R., Pu, Q., Liu, B., Tao, R., Wuang, G., Ding, Z.: High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted  $\text{CaMnO}_3$  system. *Solid State Ionics* **171**, 147–151 (2004)
- Bocher, L., Aguirre, M., Robert, R., Logvinovich, D., Bakardjieva, S., Hejtmanek, J., Weidenkaff, A.: High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  phases. *Acta Mater.* **57**, 5667–5680 (2009)
- Dubinin, S., Loshkareva, N., Teploukhov, S., Sukhorukov, Y., Balbashov, A., Arkhipov, V., et al.: Ordering of oxygen vacancies in a  $\text{CaMnO}_{3-d}$  perovskite single crystal. *Phys. Solid State* **47**, 1267–1272 (2005)
- Poltavets, V., Vidyasagar, K., Jansen, M.: Crystal structures and magnetic properties of  $\text{CaSb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites. *J. Solid State Chem.* **177**, 1285–1291 (2004)
- Dubinin, S., Loshkareva, N., Teploukhov, S., Korolev, A., Arkhipov, V., et al.: Magnetic structure of a  $\text{CaMnO}_{2.75}$  crystal with ordered oxygen vacancies. *Phys. Solid State* **48**, 1526–1532 (2006)
- Maignan, A., Martin, C., Autret, C., Hervieu, M., Raveau, B., Hejtmanek, J.: Structural–magnetic phase diagram of Mo-substituted  $\text{CaMnO}_3$ : consequences for thermoelectric power properties. *J. Mater. Chem.* **12**, 1806–1811 (2002)
- Kubaschewski, O., Alcock, C.B., Spencer, P.J. *Materials Thermochimistry*, 6th edn. Pergamon Press, Great Britain (1993)
- Miclau, M., Hejtmanek, J., Retoux, R., Knizek, K., Jirak, Z., Fresard, R., Maignan, A., Hebert, S., Hervieu, M., Martin, C.: Structural magnetic transitions in  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ . *Chem. Mater.* **19**, 4243–4251 (2007)
- Gil, I., Insausti, M., Lezama, L., Rojo, T.: Morphological and magnetic study of  $\text{CaMnO}_{3-x}$  oxides obtained from different routes. *J. Solid State Chem.* **178**, 928–936 (2005)
- Zhao, Y., Fan, R., Zhang, X., Balci, H., Ogale, S., Venkatesan, T., Mandal, T., Gopalakrishnan, J.: Insulator–metal transition and magnetoresistance of oxygen deficient  $\text{La}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_y$ . *J. Mag. Mater.* **284**, 35–42 (2004)
- Ashcroft, N., Mermin, N.: *Solid state physics*. Saunders College Publishing Orlando (1976)
- Feng, L., Na, W., Fang, J.: Investigation of anomalous magnetic transition in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$ . *J. Supercond. Nov. Mag.* **26**, 463–467 (2013)

## ***ANEXO 6 PROPUESTA APROBADA POR EL ILL***

A continuación se presenta copia de la propuesta titulada Orbital order and magnetic transition in Mn-site substituted  $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_3$  family. Presentado y desarrollado en el Instituto Max von Laue – Paul Langevin en cooperación con el Instituto de Ciencia de materiales de Barcelona, para realizar los experimentos de difracción de neutrones.

**INSTITUT Max von LAUE - Paul LANGEVIN**  
**Spanish Collaboration Research Group**  
 CSIC - MEC  
**RESEARCH PROPOSAL**

**Experimental title:**

Orbital order and magnetic transitions in Mn-site substituted Ca(Mn<sub>1-x</sub>Mox)O<sub>3</sub> family

Proposal N° CRG-D1B-13-264

Proposal N° (ILL)

**Proposer**

**Name and first name:** Frontera Beccaria, Carlos

**Address:** Institut de Ciència de Materials de Barcelona

Campus Universitario de Bellaterra

08024 Cerdanyola del Vallès

**Email / Phone / Fax**

frontera@icmab.es

93 580 1853

93 580 5729

**New neutron user? No**  
**PhD students in the group? No**

**Co-proposer**

**Name and first name**

**Address**

**Email**

Parra Vargas, Carlos Arturo  
 Barón González, Aura Janeth  
 Sarmiento Santos, Armando

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colom... carlos.parra@uptc.edu.co  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelo... ajbaron@icmab.es  
 Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colom... asarmiento.santos@uptc.edu.co

**Local Contact**

Puente Orench, Ines

**This proposal is:**

A new proposal.

A continuation proposal.

A resubmission.

**Instrument required Days**

D1B 2

**Requested starting time :**

1. Jan/Feb 2. Mar/Apr 3. May/Jun X  
 4. Jul/Aug 5. Sep/Oct 6. Nov/Dec

Unacceptable Dates:

Jul/Aug

Sample availability: They are now available.



<b>Sample description</b>			
Substance/Formula: $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_3$ $x=0.08, 0.1, 0.12, 0.2, 0.25, 0.33$			
Mass (in mg): 2000	Size (in mm <sup>3</sup> ):		
State: Powder			
Surface area (mm <sup>2</sup> ):	Space group: P n m a		
Unit cell dimension (in Å):	a = 5.4	b = 7.5	c = 5.3
T (K) = 300	$\alpha = 90$	$\beta = 90$	$\gamma = 90$
Sample container:			
<b>Safety aspects</b>			
<b>No danger associated with sample.</b>			
Is there any danger associated with the proposed sample or its preparation at ILL?			
<input type="checkbox"/> Yes <input type="checkbox"/> Uncertain <input checked="" type="checkbox"/> No   If yes or Uncertain, please give details of the risks associated:			
<b>Experimental details</b>			
Energy / wavelength range: 1.28			
Resolution in energy or wavelength:			
Range of momentum transfer:			
Resolution in momentum transfer:			
<b>Sample environment equipment</b>			
Environment equipment: Cryostat Cryofurnace			
Temperature range: 5-340K	Pressure range:		
Magnetic-field strength (stability):			
Is there any danger associated with ancillary equipment? <input type="checkbox"/> Yes <input type="checkbox"/> Uncertain <input checked="" type="checkbox"/> No			
If yes or Uncertain, please give details of the risks associated:			
<b>To be filled in by ILL</b>			
Sample environment code		Comments by Health Physics Officer and Safety Engineer	
<b>Abstract</b>			
<p>We plan to study different magnetic and structural aspects of the family of B-substituted manganites <math>\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3</math> manganites. Our previous characterization evidences a (partial) PM to FM transition, accompanied by a insulator to metal transition, with a magnetic moment well below that expected for a full FM order. Above this transition, magnetic susceptibility presents a maximum that we interpret as signaling a orbital-order (perhaps a charge-order) transition.</p> <p>Thus, the goal of this proposal is threefold. First, we plan to study the magnetic structure at low temperature to determine if it corresponds to a canted AFM one or a purely FM one. Second, we want to elucidate if susceptibility maximum is accompanied by anomalies in the thermal evolution of lattice parameters. And third, we want to analyze Mo-O and Mn-O average bond distances to gain information on the valence of both cations (Mo can be 5+ or 6+).</p>			

## Sample environment equipment

### Characteristics & Safety

Temperature range (stability): 5-340K

Magnetic-field strength (stability):

Pressure range:

Is there any danger associated with ancillary equipment?  Yes  Uncertain  No

If yes or Uncertain, please give details of the risks associated:

### Sample environment supplied by ILL

no ILL equipment required

A ambient

C4 4-circle cryostat

CD dispex

CF cryofurnace 1.8-573 K

CO std orange crystal 1.5-300 K

CPA cryopad - polarisation analysis device

CU low temp uniaxial stress rig (3tons)

F1 furnace 200-1100 C

F2 furnace 1100-1600 C

F3 furnace T>1600 C

FM mirror furnace

HEI-<sup>3</sup>He Insert

LT1 dilution fridge T<400 MK

LT2 -<sup>3</sup>He T>400 MK

LT4 4-circle dilution

MC conventional magnet

ME electromagnet

MH horiz. cryomagnet

MV vert. cryomagnet

NP nuclear physics

PCH clamps P<30kbar

PCL clamps P<10kbar

PG high pressure, gas P<5kbar

R risk

SA shear apparatus

TU transuranium samples

PE Paris-Edinburgh high pressure cell

X other sample conditions

### Sample environment supplied by user

EXT device supplied by user (ext)

PEX high press. equip supplied ext.

Details of special equipment supplied by user (the ILL may request more details):

### Publications (related with neutron experiments)

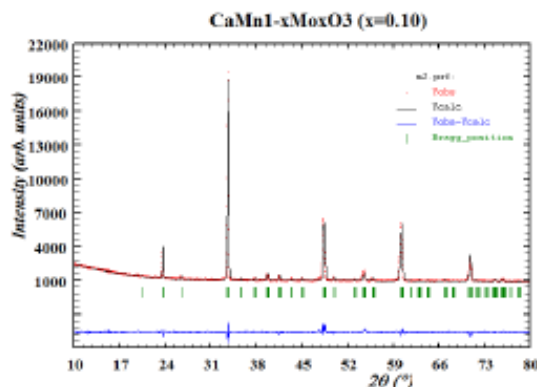
- A. Magraso et al., *J. Mater. Chem.* 22, 1762 (2012).  
A.J. Barón-González et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 496003 (2011).  
J.L. García-Muñoz et al. *Phys. Rev. B* 84, 045104 (2011).  
J. Herrero-Martín et al. *Phys. Rev. B* 84, 115131 (2011).  
A.J. Barón-González et al., *Physics Procedia* 8, 73 (2010).  
J. Padilla-Pantoja et al. *Phys. Rev. B* 81, 132405 (2010).

## SCIENTIFIC BACKGROUND

Structural and magnetic properties of mixed valence manganites ( $A_xA'_{1-x}MnO_3$ , A=trivalent rare-earth, A'=divalent alkaline-earth) have been studied for the last 20 years for several groups and reported on thousand of scientific papers. Besides the colossal magnetoresistance effect (CMR) other celebrated phenomena of these compounds are the charge order (CO) and orbital order (OO). Magnetic and transport properties are strongly influenced by the occurrence of these phenomena, as CO is characterized by an insulating behaviour of the compounds and OO by the ordering in the system of magnetic interactions (governed by Goodenough-Kanamory-Anderson rules) that in most of the cases stabilize different AFM structures (depending on the details of the OO) at low temperature.

In spite of the extended studies done in these systems, the region of high doping levels ( $x > 0.67$ ) has been much less explored than the rest and still some surprises can be found. This  $Mn^{4+}$  rich part of the phase diagram has motivated a renewal of investigations since CMR was reported for  $Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$  with  $x > 0.9$  [1,2]. Particular attention was paid to the unexpected behavior observed for the low electron-doped regime, where a ferromagnetic (FM) component develops together with G-type antiferromagnetism (AFM), for which each Mn is AFM coupled with the six Mn nearest-neighbors. This ability of G-type AFM to allow a FM component is discussed in terms of canting or phase separation [3].

The present proposal is centered on the  $Mn^{4+}$  region (A'=Ca and  $x=1$ ) in which electrons ( $Mn^{3+}$ ) are introduced by partially substituting  $Mn^{4+}$  by  $Mo^{6+}$  (although a valence 5+ for Mo must not be discarded). Pure  $Mn^{4+}$   $CaMnO_3$  presents a very poor electrical conductivity (expected from the fact that  $Mn^{4+}$  just fills the  $t_{2g}$  band and the correlation term prevents electrons to move). The response under the introduction of  $e_g$  electrons by changing Ca by a 3+ or 4+ cations produces, at temperatures near RT, a quick reduction of the resistivity [2,4], but the low temperature behavior strongly depends on the size of the substituting ions [2], as usual in manganites. By the proposed substitution, we change the number of carriers without changing the size of A-cations, but we are diluting the manganese sites.



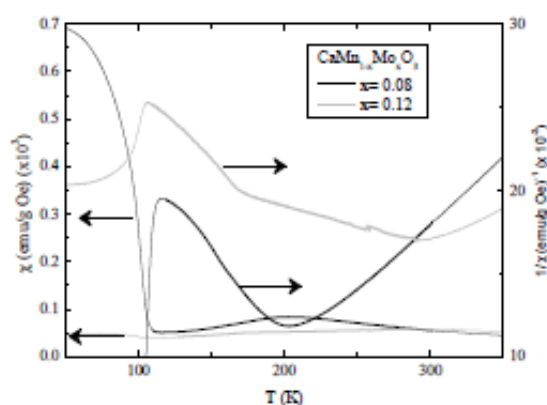
For this, we have synthesized and previously characterized by X-ray powder diffraction, magnetic and resistivity measurements  $CaMn_{1-x}Mo_xO_3$  with  $x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.20, 0.25,$  and  $0.33$ . XRD studies show that all samples are well crystallized in a single phase with the usual  $Pnma$  space group and  $a \sim c \sim \sqrt{2}a_p$  and  $b \sim 2a_p$ . The figure besides shows the Rietveld refinement of the XRD pattern of  $x=0.10$  sample. Diffraction also shows a monotonous enhancement of unit cell volume with the

amount of substituted Mo. This is expected from the larger cationic sizes of  $Mo^{5+}$  or  $Mo^{6+}$  and  $Mn^{3+}$  vs the  $Mn^{4+}$  (parent compound). In addition, this is a proof of the correct formation of the solid solution in the B position of the perovskite.

Concerning this substitution, some previous works have been published. They show that very small substitution amounts ( $x=0.04$ ) produce the apparition of a ferromagnetic (FM) response (canting of the antiferromagnetic structure or a magnetic phase separation) accompanied by the appearance of a

large magnetoresistance effect. A similar situation is found when Re or Ru is used for the substitution [5].

Our previous magnetic characterization shows two interesting features. On cooling, susceptibility shows a broad maximum very similar to that taking place when manganites present OO. This maximum occurs due to the apparition of ordered AFM interactions in the system induced by the ordering of the superexchange interactions. This effect turns the FM correlations due to double exchange to AFM ones thus reducing the susceptibility. Well below this transition, a FM signal appears. This FM ordering is well below that expected for a full FM ordering. Resistivity measurements (not shown) evidence a transition from an insulating to a metal state on cooling, that is concomitant with the apparition of the FM signal.



DC susceptibility (left-axis) and its inverse (right axis). Broad maxima in DC susceptibilities (minima in their inverse) can be appreciated at around 200 K for  $x=0.08$  and near 300 K for  $x=0.12$  (measurements at different applied fields show that  $\chi$  is independent of H above  $\sim 100$  K for both compounds). At low temperatures the apparition of a FM component is signaled by the enhancement of  $c$  at low temperatures (around 100 K for both compounds). This component is much stronger in  $x=0.08$  than in  $x=0.12$ .

#### AIMS

The research proposed has three main objectives:

1. To investigate the low temperature magnetic structure of this family and its evolution with temperature and substitution level  $x$ .
2. To investigate the origin of the maximum in the susceptibility and its possible link to an OO transition. This type of transition is always linked to anomalies in the evolution of cell parameters that, from our experience, must be detected by DIB NPD data.
3. To elucidate the valence of Mo. According to Shannon table of cationic radii,  $\text{Mo}^{6+}$  must drive to an increase of B-O average bond distance (in Å) of  $0.31x$  while  $\text{Mo}^{5+}$  to  $0.19x$ .

For this we need to collect data along a ramp between 10 K and 340 K for each sample. As we plan to use 1.28 Å of wavelength, we consider that we will need about five hours for each ramp plus more than half an hour for changing the sample and cool down again so for six samples 1 day is not enough and we apply for 2 days.

#### REFERENCES

- [1] C. Martin, et al. *J. Solid State Chem.* **134**, 198 (1997).
- [2] A. Maignan, et al. *Chem. Mater.* **10**, 950 (1998).
- [3] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer Series in Solid State Physics), vol. 136, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [4] Yang Wang et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055010 (2009).
- [5] B. Raveau et al. *Mat. Res. Bulletin* **35**, 1579 (2000).

***ANEXO 7 PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE LA FORMACIÓN DEL  
CURSO DE MAestrÍA***

A continuación se presentan las publicaciones realizadas durante la formación del curso de maestría en Ciencias Físicas.

## Synthesis and Characterization of the Superconductors $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18}$ ( $0.0597 \leq x \leq 0.1255$ )

J. L. Pimentel Jr · D. Martínez Buitrago · I. Supelano ·  
C. A. Parra Vargas · F. R. Mesquita · P. Pureur

Received: 13 June 2014 / Accepted: 22 August 2014  
© Springer Science+Business Media New York 2014

**Abstract** We report on a crystallographic characterization of the  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18}$  complex perovskite, where  $x = 0.0597, 0.0625, 0.0925,$  and  $0.1225$ . The samples were produced by the standard solid-state reaction. A Rietveld refinement of experimental X-ray diffraction patterns allows the determination of the lattice parameters and the phase composition of the studied samples. Magnetic and transport properties of polycrystalline samples are investigated. Nearly above the superconducting transition, the resistivity shows a slight increase while the temperature decreases. We observe an anomalous behavior of the magnetization in the normal phase of the studied compounds. The observed feature reminds the effect of a minor phase having a superconducting transition at  $T \sim 150$  K.

**Keywords** New superconducting materials · Structural properties · Phase mixing · Electrical resistivity · Magnetization

### 1 Introduction

There have been many investigations on the YBaCuO compounds, the most studied of them being the famous Y123.

J. L. Pimentel Jr (✉) ·  
Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 96203-900, Brazil  
e-mail: jorge@furg.br

D. Martínez Buitrago · I. Supelano · C. A. Parra Vargas  
Escuela de Física, Grupo de Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

F. R. Mesquita · P. Pureur  
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91501-970, Brazil

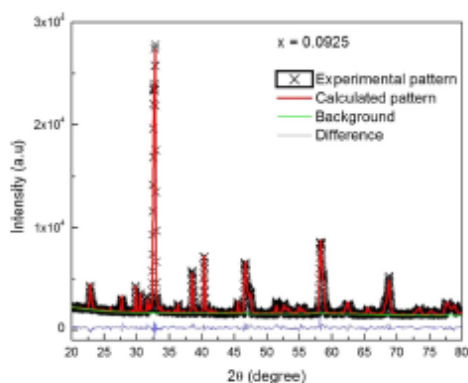
Less studied members of the YBaCuO family are the compounds  $YBa_2Cu_4O_8$  (Y124) and  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$  (Y247). It was found that the Y124 and Y247 systems become superconducting at 80 K [1] and 40 K [2], respectively. The Y247 superconductor has been reported to exhibit a superconducting transition whose critical temperature may occur in the large interval between 30 and 95 K, depending on the oxygen content [3, 4]. Recently, Aliabadi et al. [5] and Tavana [6] found a new YBaCuO-type high-temperature superconductor with stoichiometry  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$  (Y358) that becomes superconductor below 100 K. These authors also proposed that in order to have a superconductor with a still higher  $T_c$  in YBaCuO family, one should pump more holes from the Cu–O chain structure towards the oxygen sites of the Cu–O<sub>2</sub> planes, so that a diagonal charge order is made possible. The Y123 has two Cu–O<sub>2</sub> planes and one Cu–O chain. The Y124 system has one Cu–O double chain whereas Y247 has one Cu–O<sub>2</sub> plane and one Cu–O double chain. The Y358 compound has a crystalline structure similar to that of Y123 but with five Cu–O<sub>2</sub> planes and three Cu–O chains per unit cell. The large number of Cu–O<sub>2</sub> planes and Cu–O chains in Y358 is believed to have an important impact on the critical temperature. However, one should notice that Nakajima et al. [2] proposed that the number of Cu–O<sub>2</sub> planes in all high- $T_c$  cuprates superconductors cannot be larger than 3.

Udomsamuthirun et al. [7] proposed that the YBaCuO family consists of the Y123, Y124, Y247, and Y358 compounds, the latter having the highest  $T_c$ . Aliabadi et al. [5] showed that the lattice parameters  $a$  and  $b$  of Y358 are very close to those of Y123. However, the lattice parameter  $c$  of Y358 is almost three times larger than that for Y123. Udomsamuthirun postulated the following compositional relations for the unit cell: the number of Cu–O<sub>2</sub> planes equals the number of Ba atoms (per unit cell), the number of Cu–O

chains equals the number of Y atoms and the number of Ba atoms plus Y atoms is equal to the number of Cu-atoms. For instance, in Y123, there are one Y atom and two Ba atoms, so that one obtains three Cu-atoms. In Y358, there are three Y atoms and five Ba atoms; hence, one obtains eight Cu atoms. Then, a guiding line in the synthesis of a new compound in the YBaCuO family is to keep the number of Ba atoms plus that of Y atoms equal to the number of Cu atoms. On the other hand, in order to reach the highest possible  $T_c$ , one should pump more holes into the Cu-O<sub>2</sub> planes. We assume that a certain number of the Y atoms should be missing in order to create more holes and improve  $T_c$ . Thus, we propose that the following rules must be obeyed to synthesize a new superconductor in the YBaCuO family: (a) the number of Ba atoms plus Y atoms must be equal to the number of Cu atoms. (b) A certain number of Y atoms should be missing in order to obtain high critical temperatures, but the first assumption must be obeyed. The existence of the Y123 and Y358 compounds may be understood with basis in the above rules by supposing that in Y123 there is one Y atom missed, and in Y358, there is one Y atom missed for every five Ba atoms. According to the above assumptions, many new YBaCuO-type superconductors might be found. For example, in the case of removal of one Y atom per unit cell, the general formula should be  $Y_{x-2}Ba_xCu_{2x-2}O_8$ . In the case of two missed Y atoms, the general formula, as proposed by Udumamathirun [7], should be  $Y_{x-3}Ba_xCu_{2x-3}O_8$ .

## 2 Experimental

Samples of  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  ( $0.0597 \leq x \leq 0.1225$ ) were prepared by a conventional solid-state reaction technique starting from high purity  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO, and



**Fig. 1** XRD pattern for  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  ( $x = 0.0925$ )

$Fe_2O_3$  powders. After throughout mixing and grinding, the starting powder was submitted to an annealing at 890 °C for 36 h. After grinding and mixing again, the reacted powder was pressed into a pellet that was sintered at 900 °C for 49 h. X-ray diffraction (XRD) measurements in room temperature were carried out with a PANalytical X'Pert's PW1710 diffractometer using  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54064 \text{ \AA}$ . A Rietveld refinement of the diffraction pattern was made by employing the GSAS code. In order to obtain the magnetic response of material, zero field cooling (ZFC) magnetization measurements as a function of the temperature as well as measurements of magnetization as a function of applied magnetic field were carried out using a VERSALAB™ magnetometer manufactured by Quantum Design, Inc. The electrical resistance measurements were performed with a Physical Property Measurements System (PPMS)®, also fabricated by Quantum Design, using the standard four-probe method.

## 3 Results and Discussion

Figure 1 shows the Rietveld refinement of the XRD pattern for  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  ( $x = 0.0925$ ). The red line corresponds to a theoretical fitting to the experimental points (crosses) using the software GSAS. The green line represents the background and the blue line is the difference between the fitted and experimental patterns. The lattice parameters obtained from the Rietveld refinements are shown in Tables 1 and 2. From the XRD analysis in our  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  samples, it was possible to identify the occurrence of the Y358, Y123, and Y211 phases, with space groups  $Pmm2$ ,  $P4/mmm$ , and  $Pnma$ , respectively (see Table 1 for the Y358 structure and Table 2 for the Y123 and Y211 structures). The fitting adjustment parameters ( $R$ ,  $Y$ ,  $\chi^2$ ) are in agreement with the experimental diffraction measurements (see Table 3). For samples with  $x = 0.0625$  and  $x = 0.1225$ , the Y358 phase is dominant, while for samples with  $x = 0.0597$  and  $x = 0.925$ , significant fractions of the Y123 and Y211 phases are detected, in accordance with previous reports [8]. The values for the  $a$  and  $b$  lattice parameters in the Y358 and Y123 phases are found to be close to each other, while the  $c$  lattice parameter for the

**Table 1** Lattice parameters of 358 phase of  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  system (space group  $Pmm2$ ) and respective critical temperatures

$x$	$T_c$ (K)	$T_{c2}$ (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
0.0597	104	88.9	3.83474(5)	3.89145(7)	31.22331(8)
0.0625	94	79.2	3.84389(1)	3.87065(5)	31.17821(1)
0.0925	100	89.8	3.84314(8)	3.89594(1)	31.29067(2)
0.1225	101	92.6	3.83874(8)	3.90552(3)	31.15715(4)



**Table 2** Lattice parameters of the 123 (space group  $P4/mmm$ ) and 211 (space group  $Pnma$ ) structures in the multiphase  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  system

x	123			211		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.0597	3.85540(8)	3.85540(8)	11.68924(1)	12.12964(7)	5.62679(5)	7.10766(1)
0.0625	3.85620(3)	3.85620(3)	11.68483(3)	—	—	—
0.0925	3.87664(9)	3.87664(9)	11.74157(1)	12.21796(9)	5.67411(7)	7.15418(2)
0.1225	3.72883(7)	3.72883(7)	11.28776(9)	—	—	—

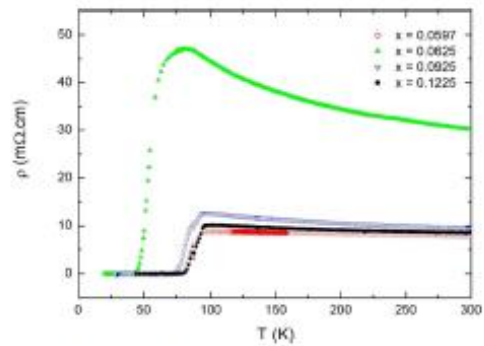
Y358 phase is about three times larger than that for the Y123 phase. These results are in accordance to findings previously reported [6, 9]. Our XRD results indicate that the incorporation of Fe does not destabilize the Y358 phase in our multiphase samples, although it does not favor its formation either.

The electrical resistivity measurements shown in Fig. 2 indicate that all samples show a superconducting transition and a zero-resistance state is reached in all cases. In the normal state, the resistivity has a semiconductor-type behavior, increasing its absolute value as the temperature is decreased. This behavior is more pronounced in the sample with  $x = 0.0625$ . The values of the critical temperatures were estimated from the maximum of the temperature derivative of the resistivity. These values are listed as  $T_{Cr}$  in Table 1.

Figure 3 shows the ZFC magnetization of our samples as a function of the temperature. The diamagnetic contribution, characteristic of the superconducting state is observed below  $T_c$ . The critical temperatures were determined by the intersection between the linearly extrapolated magnetizations in the normal and superconducting phases and are denoted in Table 1 as  $T_c$ . The observed difference in the critical temperatures obtained from the magnetization data ( $T_c$ ) as compared to those determined from the resistivity measurements ( $T_{Cr}$ ) is believed to be due to the influence of the iron content. Also interesting in the data of Fig. 3 is an anomaly occurring in the magnetization around  $T \sim 150$  K. Near this temperature, the magnetization goes through a

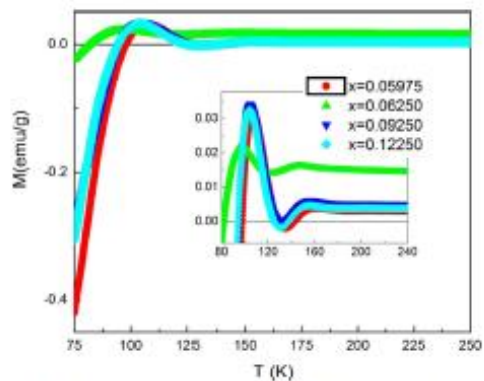
**Table 3** Percentage of phase composition in our  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  samples

x	$R^2$	$\chi^2$	Percentage of phase composition		
			358 <i>Pnn2</i>	123 <i>P4/mmm</i>	211 <i>Pnma</i>
0.0597	0.0754	5.039	34	29	35
0.0625	0.0753	2.996	60	39	—
0.0925	0.1011	4.982	34	21	44
0.1225	0.1124	4.776	66	33	—



**Fig. 2** Resistivity of the  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  samples

round maximum just before decreasing sharply to a minimum and negative value at  $T \sim 130$  K. Below this minimum, the magnetization increases steeply while further decreasing the temperature until it reaches a maximum value at  $T \sim 104$  K. Below this maximum, a strong diamagnetic



**Fig. 3** Magnetization of the  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  samples. The inset shows a zoom of the normal regime, with emphasis in the anomaly around  $T \sim 150$  K

response is observed, denoting the onset of a bulk superconducting transition. The curious behavior shown by the magnetization in Fig. 3 strongly suggests the occurrence of a minor superconducting phase with  $T_c \sim 150$  K, which would be a remarkable record in the YBaCuO family. This phase, however, went undetected in our XRD and resistivity analyses. Further studies, however, are necessary to fully understand the magnetic behavior shown in the inset of Fig. 3.

#### 4 Conclusion

The synthesis and characterization of the new superconducting material  $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Fe_xO_{18-d}$  is reported. This compound belongs to the YBaCuO high- $T_c$  family, with orthorhombic symmetry and space group 25. This new system becomes superconductor at temperatures around  $T \sim 90$  K. The structural ordering found is in agreement with previous reports [9] for the  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$  compound. Our results show that Fe may be incorporated in the YBCO-358 system without destabilizing the superconductivity. However, the Fe addition favors the formation of multi-phased systems. In our samples, a mixed composition consisting of large contents of the phases 123, 358, and 211 was detected by XRD analysis in most of the samples. The anomalous behavior of the magnetization in the normal phase suggests the occurrence of a superconducting transition at  $T \sim 150$  K in a minor and unknown phase that remained undetected in

the XRD study. This conclusion derives mainly from the fact that below the broad maximum at 150 K, the magnetization sharply decreases and becomes diamagnetic around 130 K. One should recognize, however, that an effect of a magnetic phase resulting from the inclusion of Fe atoms in the system 358 cannot be excluded at this stage. This point deserves further investigation since the possibility of existence of a phase in the YBaCuO system having a critical temperature as high as  $T_c \sim 150$  K is extremely interesting.

#### References

1. Genoud, J.-Y., Graf, T., Triscone, G., Junod, A., Müller, J.: *Physica C* **192**, 137 (1992)
2. Nakajima, S., Kikuchi, M., Syono, Y., Oku, T., Shindo, D., Hiraga, K., Kobayashi, N., Iwasaki, H., Muto, Y.: *Physica C* **158**, 471 (1987)
3. Karpinski, J., Rusiecki, S., Bucher, B., Kaldis, E., Jilek, E.: *Physica C* **161**, 618 (1989)
4. Genoud, J.-Y., Graf, T., Triscone, G., Junod, A., Müller, J.: *Physica C* **192**, 137 (1992)
5. Aliabadi, A., Akhavan Farshchi, Y., Akhavan, M.: *Physica C* **469**, 2012 (2009)
6. Tavan, A., Akhava, K.: *Eur. Phys. J. B.* (2009)
7. Udomsamuthirun, P., Kruaehong, T., Nilkamjon, T., Ratreng, S.: *J Supercond. Nov. Magn.* **23**, 1377 (2010)
8. Khosroabadi, H., Rasti, M., Akhavan, M.: *Physica C* **497**, 84 (2014)
9. Martínez Buitrago, D., Reyes-Suarez, N.C., Peña, J.P., Ortiz-Díaz, O., Ojalora, J., Parra Vargas, C.A.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **1**, 219 (2012)



Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physb](http://www.elsevier.com/locate/physb)

## Magnetic fluctuations on $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$ (TR=Ho, Y and Yb) superconducting system

G.I. Supelano<sup>a,\*</sup>, A. Sarmiento Santos<sup>a</sup>, C.A. Parra Vargas<sup>b</sup><sup>a</sup> Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia<sup>b</sup> Grupo de Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia

## ARTICLE INFO

Article history:  
Received 31 December 2013  
Accepted 18 July 2014

Keywords:  
Superconducting  
Fluctuations  
Magnetization

## ABSTRACT

In this work, we report the production of  $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$  (TR=Ho, Y and Yb) superconducting system using a usual solid state reaction method. The irreversibility line and the analysis of magnetization fluctuations for  $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$  (TR=Ho, Y and Yb) system were investigated. The curves of magnetization ZFC-FC were measured in magnetic fields of the 100–4000 Oe to obtain the values for  $T^*$  and  $T_C$  temperatures. The penetration depth and the coherence length parameters as a function of the applied magnetic field were obtained. The data of the magnetization excess  $\Delta M(T, H)$  was analyzed from the curves of magnetization as a function of logarithm of applied field for different values of temperature in the corresponding range. The Bulavskii, Ledvij and Kogan theory was employed for this purpose which considers fluctuations effects in the free energy and into the equilibrium magnetization.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The irreversibility temperature ( $T_{irr}$ ) in the mixed state of high-temperature superconductors (HTS) is well defined in type II superconductors that depend on the applied field and thermodynamic properties of superconductors [1–3]. In grain superconducting system the magnetic irreversibility is due to vortex movements and the formation of structures, which are formed by frustrated coupled grains [4]. The ( $H$ - $T$ ) irreversibility plane divides in two regions, the first one, high fields and high temperatures, the magnetic properties are reversible, and the second one, low fields and low temperatures, the magnetic properties are irreversible. The irreversibility line is interpreted in general by two different lines, one of which is that the vortices are thermally active. The other line suggests a phase transition associated with  $T_{irr}$  [5–7].

Below the critic temperature ( $T_C$ ) in the irreversible mixed state, the study of magnetic fluctuations is a method to determine superconducting parameters of interest in bidimensional HTS, in this, the excess of magnetization is due to London type diamagnetism and effects associated with thermal fluctuations mainly. The thermal fluctuations in the regime of weak magnetic fields are originated by phase fluctuations of the superconducting order parameter, in the regime of strong magnetic fields these are

originated by fluctuations in the width of the superconducting order parameter [8–11]. Bulavskii, Ledvij and Kogan proposed a theory (BLK model) which considers the effects of the bidimensional fluctuations in the free energy in the equilibrium magnetization below  $T_C$ . This model predicts the existence of a temperature,  $T^*$ , below  $T_C$ , in this temperature the excess of the magnetization is independent of applied field [9,10].

In this paper we analyze the irreversibility line and the effects of the thermal fluctuations in the magnetization for polycrystalline samples of the  $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$  (TR=Ho, Y and Yb) superconducting system.

## 2. Experimental

Polycrystalline samples of  $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$  (TR=Ho, Y and Yb) were synthesized by a standard solid state reaction method from Aldrich precursor powders of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{BaCO}_3$  (99.9%) and  $\text{CuO}$  (99.99%). Powders were mixed, grinded, palletized and calcined at temperature of 850 °C for 24 h. Following this, the material was re-ground, pressed as circular disc and sintered at temperature of 900 °C for 24 h. A third thermal process was performed in oxygen flux from 900 °C to room temperature at 2 °C/min ratio. Crystalline structure was studied by X-ray diffraction with a  $\text{CuK}\alpha$  radiation of a PANalytical equipment. Magnetic measurements in function of the temperature zero field cooled – field cooled (ZFC-FC) mode were performed with a Versalab magnetometer.

\* Corresponding author.  
E-mail address: [ivan.supelano@uptc.edu.co](mailto:ivan.supelano@uptc.edu.co) (G.I. Supelano).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.050>  
0921-4526/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: G.I. Supelano, et al., Physica B (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.050>

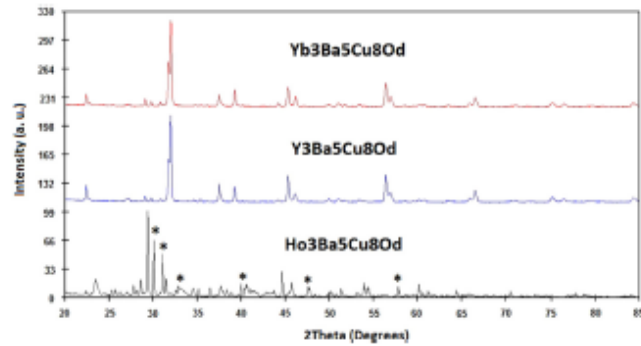


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $TR_3Ba_5Cu_8O_\delta$  (TR=Ho, Y and Yb) system.

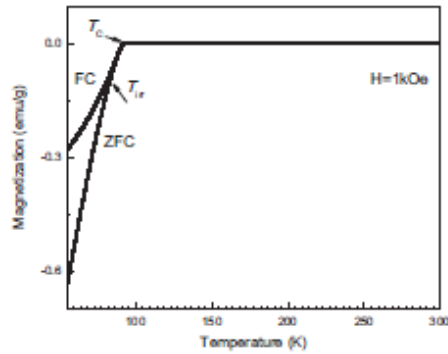


Fig. 2. Magnetic ZFC-FC measure for (a)  $Y_3Ba_5Cu_8O_\delta$  system.

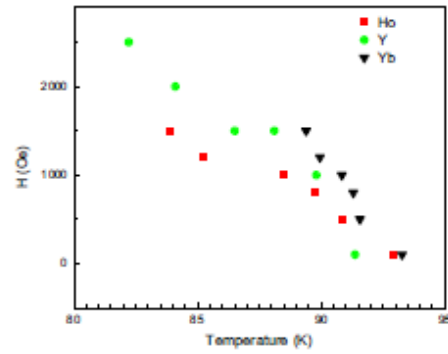


Fig. 3. Irreversibility line for  $TR_3Ba_5Cu_8O_\delta$  system.

3. Results and discussion

In Fig. 1 the X-ray diffraction pattern of the  $TR_3Ba_5Cu_8O_\delta$  (TR=Ho, Y and Yb) system is shown. For TR=Yb and Y the system crystallizes in a tetragonal phase (#25) as has been reported in previous works [12], for TR=Ho it detects a major phase of tetragonal (#25) and a minority phase of  $BaCuO_2$ .

In Fig. 2 ZFC-FC magnetic measure as a function of the temperature for TR=Y is observed; the measure for  $TR_3Ba_5Cu_8O_\delta$  (TR=Ho, Y and Yb) system confirms the superconductor behavior, in this  $T_c$  and  $T_m$  are identified for each applied field. Fig. 3 shows the form of the irreversibility line of the system studied. The  $TR_3Ba_5Cu_8O_\delta$  (TR=Ho, Y and Yb) system exhibits a Gabay-Toulouse type behavior between 88 K and 91 K temperature range, in the irreversibility line, which is expressed by the following equation:

$$H = H_0^{CT} (1 - T^{CT})^a \tag{1}$$

where  $T^{CT} = T_m^{CT}/T_m^{CT}(0)$ ,  $H_0^{CT}$  is the irreversibility field at  $T=0$  and  $T_m^{CT}(0)$  is the extrapolation of line to zero field.

Above  $T_c$  the effects of the fluctuations are negligible, fitting the experimental data in this region the magnetization in normal state  $M_n(H, T)$  below  $T_c$  can be represented and it quantifies the effects of the thermal fluctuations by excess of the magnetization  $\Delta M(H, T) = M(T, H) - M_n(T, H)$  \tag{2}

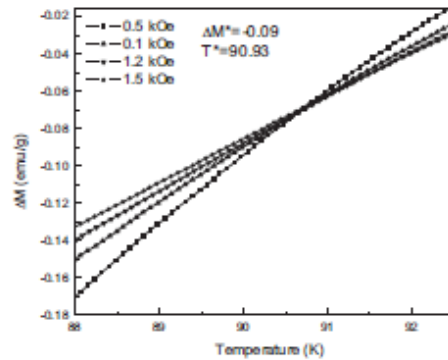


Fig. 4. Excess of the magnetization for TR=Ho.

Fig. 4 shows  $\Delta M(H, T)$  for TR=Ho in the irreversible mixed state for any applied fields, in this it is appreciated the cross of different magnetization curves at a characteristic temperature  $T^*$  with the corresponding value of  $\Delta M^*$ . In  $T^*$  the response of the

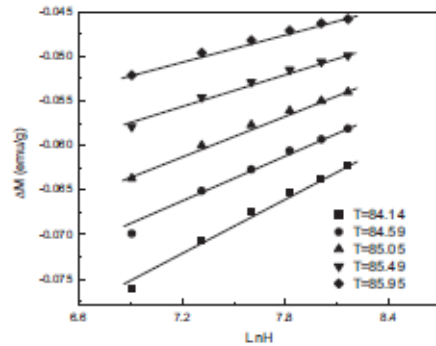


Fig. 5. Excess of magnetization as a function of the  $\ln H$  for  $TR=Ho, Y$ .

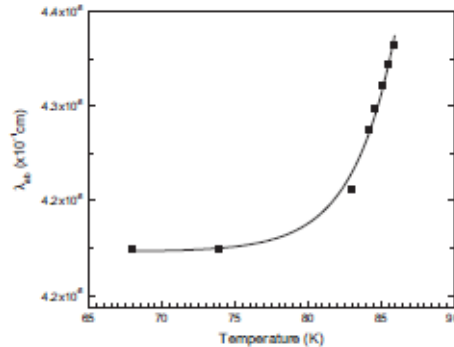


Fig. 6. Magnetic penetration depth as a function of the temperature for  $TR=Ho, Y$ .

magnetization is independent of the applied field. In this work we apply the BLK model and we use the interplanar space between the  $CuO_2$  planes ( $18 \text{ \AA}$ ) and the value of  $T^*$  to determine the excess of the magnetization [13].

$$M^* = -k_B T^* / \phi_s \quad (3)$$

Torrón et al. [14] showed that the excess of the magnetization for polycrystalline samples was twice the value of the monocrystal sample; the difference is attributed to the superconductor volumetric fraction in the sample [11]. The fluctuations due to vortices in strongly bidimensional superconductors are studied in the BLK model in the Lawrence Doniac frame, with this model and the correction due to random orientation of the grains in the polycrystalline sample it is estimated the contribution of the thermal fluctuations in the vortices at the London term in the magnetization [15,16].

$$\Delta M^* = \frac{1}{2} \frac{\phi_s}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2} \left( \ln \frac{H_{c2} \eta}{H \sqrt{e}} - g \ln \frac{g H_{c2}}{a H} \right) \quad (4)$$

where  $\phi_s$  is the quantum flux,  $\lambda_{ab}$  is the London penetration depth in the  $ab$  plane of the copper oxide,  $e$  and  $\eta$  are numeric factors from Hao-Clem theory [17]. Fig. 5 represents the excess of

Table 1  
Superconducting parameters.

Sample	$T^*$ (K)	$M_{00}^*$ (G)	%Super.	$\lambda_{ab}(0)$ (\AA)	$\xi_{ab}(0)$ (\AA)	$H_{c2}$ (Oe)
Ho	90.92	0.3368	16.84	384	27.2	4459
Y	87.91	0.3256	16.28	420	16.8	11638
Yb	89.57	0.3318	16.59	223	24.4	5539

magnetization as a function of  $\ln H$  for various values of temperature to obtain the value of  $\lambda_{ab}(T)$  for each temperature, these data are extrapolated and we obtain  $\lambda_{ab}(0)$  (see Fig. 6). With the values of  $\lambda_{ab}(T)$  and using Eq. (4) it is possible to obtain the value of second critic field  $H_{c2}$ . The coherence length of the planes  $\xi_{ab}$  is obtained from the following relation:

$$\xi_{ab}(0) = \left( \frac{\phi_s}{2\pi H_{c2}} \right) \quad (5)$$

Table 1 summarizes the superconducting parameters for the  $TR_0Ba_2Cu_2O_8$  ( $TR=Ho, Y$  and  $Yb$ ) system.

#### 4. Conclusions

The  $TRBaCuO$  ( $TR=Ho, Y$  and  $Yb$ ) 3:5:8 system was produced by the solid state reaction method. The magnetic measures verified the superconductor behavior of the system. At low magnetic fields the irreversibility line is Gabay-Toulouse like behavior which is characteristic of granular superconducting systems, as has been reported in other works [18,19]. The thermal fluctuations in the magnetization for the  $TR_0Ba_2Cu_2O_8$  ( $TR=Ho, Y$  and  $Yb$ ) system were analyzed. The graphs of the excess of the magnetization reveal the existence of the temperature  $T^*$  where the magnetization is independent of the applied field; this behavior was observed in the  $TR_0Ba_2Cu_2O_8$  ( $TR=Ho, Y$  and  $Yb$ ) system. In the last and taking the correction of the random orientation of the grains we employed the BLK model to determine the superconducting parameters of the system.

#### References

- [1] V.N. Vieira, P. Pumar, J. Schaf, *Physica C* 353 (2001) 241–250.
- [2] J. Rao-Rojas, C.R. Monegato, P. Pumar, P. Prieto, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 12457–12462.
- [3] Cyril Michel Pavuna Davor, *Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials*, World Scientific Publishing Co. Pvt. Ltd., Estados Unidos, 1992.
- [4] T. Yagi, M. Dornon, Y. Okajima, K. Yamaya, *Physica C* 173 (1991) 453–467.
- [5] V.C.A. Parra, J.L. Pimentel, P. Pumar Jr., D.A. Landinez, J. Rao-Rojas *Physica B* 407 (2012) 3128–3130.
- [6] P.W. Anderson, Y.B. Kim, *Rev. Modern Phys.* (N.Y.) 36 (1964) 39–43.
- [7] J. Barden, M.J. Stephen, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1197–A1207.
- [8] J. Mosquin, E.G. Mitransky, C. Torron, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 15272–15280.
- [9] I.N. Bulavskii, M. Ledvij, V.G. Kogan, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3773–3776.
- [10] V.G. Kogan, M. Ledvij, A. Yu Simonov, J.H. Chu, D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1870–1873.
- [11] C.A. Parra Vargas, J.L. Pimentel, P. Pumar, D.A. Landinez, J. Rao-Rojas, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2012) 2257–2260.
- [12] B.D. Martínez, N.C. Reyes-Suarez, J.P. Peña, O. Ortiz-Díaz, J. Oskosa, V.C.A. Parra, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2013) 2269–2271.
- [13] J.H. Cho, D.C. Johnston, M. Ledvij, V.G. Kogan, *Physica C* 212 (1993) 419–423.
- [14] C. Torron, A. Diaz, A. Pumar, J. Vieira, F. Vidal, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 13141–13154.
- [15] F. Vidal, C. Torron, J. Vieira, F. Miguez, J. Maza, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) S219.
- [16] F. Vidal, C. Torron, J. Vieira, F. Miguez, J. Maza, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) S257.
- [17] J.R. Thompson, J.G. Osofsky, D.K. Cristen, B.C. Chakravorty, Y.R. Sun, M. Parandhaman, M. Brynstad, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 31–34.
- [18] V.C.A. Parra, D.A. Landinez, J. Rao-Rojas, *Physica B* 398 (2007) 301–304.
- [19] V.C.A. Parra, J.L. Pimentel, P. Pumar, D.A. Landinez, J. Rao-Rojas, *Physica B* 404 (2008) 2765–2768.

## Irreversibility Curve on $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x=0.4, 0.5$ and $0.6$ ) superconducting

J. F. Cepeda Grimaldos<sup>1</sup>, M. V. Chiquillo<sup>2</sup>, I. Supelano G.<sup>1</sup>, D. Martínez B<sup>2,3</sup>,  
A. Sarmiento Santos<sup>1</sup> and C. A. Parra Vargas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión, Tunja, Colombia.

<sup>2</sup>Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Física de Materiales, Tunja, Colombia.

<sup>3</sup> Departamento de Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560, Recife PE, Brazil

E-mail: asarmiento.santos@uptc.edu.co

**Abstract.** The irreversibility line in the H-T plane divides the irreversible and reversible behaviour of the magnetization which is of importance for the characterization of high  $T_c$  superconductors. In this work, we report the production of  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0.4, 0.5$  and  $0.6$ ) superconducting system using the usual solid state reaction method. The irreversibility line H-T plane for the  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  polycrystalline sample was investigated. The curves of magnetization ZFC (zero field cooled)- FC (field cooled) were measured in magnetic fields between 100 Oe and 4000 Oe, and allowed to obtain the values for irreversibility and critical temperatures.

### 1. Introduction

The mixed state of high temperature superconductors (HTSC) reveals an unusual number of characteristic [1,3], within which we can denote the irreversibility temperature. In type II superconductors the magnetic irreversibility persists up to a well defined temperature limit that depends on the applied field as well as on certain thermodynamic properties of the superconductors [2]. This limit can most precisely be determined from ZFC and FC magnetization data as a function of temperature. The magnetic irreversibility in type II superconductors, originates starting from the movement of vortices, those which consequently overcome the imprisonment forces. In the region magnetically reversible, the vortices have enough energy and they can move freely, while to temperatures under  $T_{ir}$ , the mobility is restricted and the vortices remain trapped in the pinning center.

The emergence of irreversibility in a system of superconducting grains is linked to the formation of structures, which are formed by frustrated coupled grains [4]. An arrangement of grains acts as a pinning center freezes locally topological degrees of freedom section of a vortex whose length is much smaller than the width of sample. Above  $T_{ir}$ , the system is magnetically reversible due to thermal agitation. When temperature decreases below  $T_{ir}$ , enough so that many of the grains become coupled, strong irreversibility effects become visible in the magnetization curve.



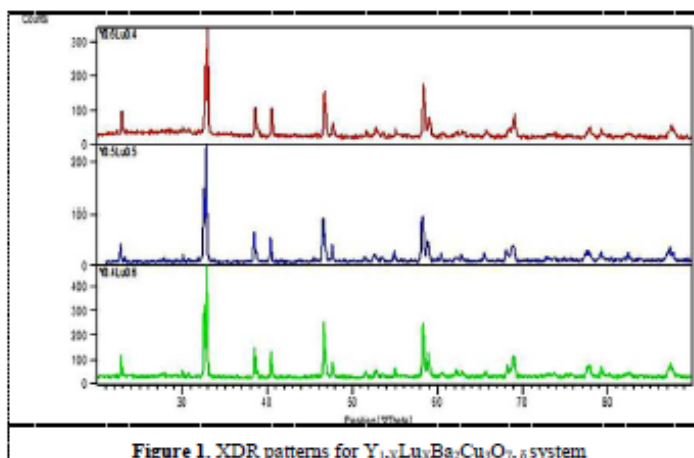
Plotting the irreversibility data for a range of data in the (H,T), we can demarcate the irreversibility line  $T_{ir}(H)$  of each sample. This line separates a region of high temperature magnetically reversible from another of low temperature magnetically irreversible, dividing the phase diagram  $H(T)$  in two different areas; one at high fields and temperatures where the magnetic properties are reversible and another region for low field and temperatures, where the magnetic properties are irreversible. Two main theoretical lines are used for the interpretation of the irreversibility line, one of which is that the vortices are thermally activated. In this case, the reversible behaviour occurs when the flux-creep effects [5, 6] becoming dominant. The other line of reasoning suggests that associated with  $T_{ir}$ , a phase transition occurs. In this line, we have the theories of lattice fusion of vortices (flux melting) [5, 6], glass superconductor (superconducting glass) [7] and glass of vortices (vortex-glass) [8].

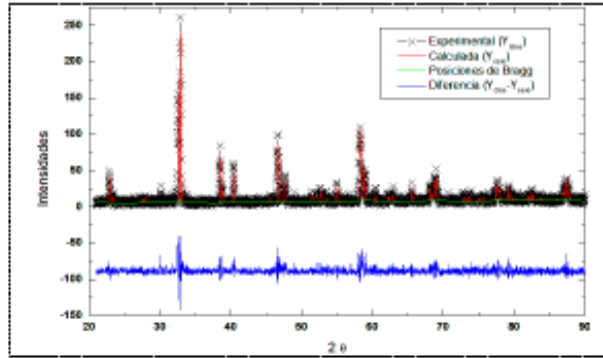
### 2. Experimental

Samples of  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  material, were synthesized by the standard solid state reaction recipe, from Aldrich precursor powders of  $Y_2O_3$  (99.9%),  $Lu_2O_3$  (99.99%),  $BaCO_3$  (99.997%) and  $CuO$  (99.9%). Powders were mixed, grinded, palletized and calcined at temperature of 750 °C for 12 h. Then, material was regrind, pressed as circular disks and sintered at 900 °C for 36 h, with two intermediate pulverizations. Crystalline structure was studied by X-ray diffraction, with a nickel-filtered Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) of a SIEMENS D5000 equipment.

### 3. Results and discussion

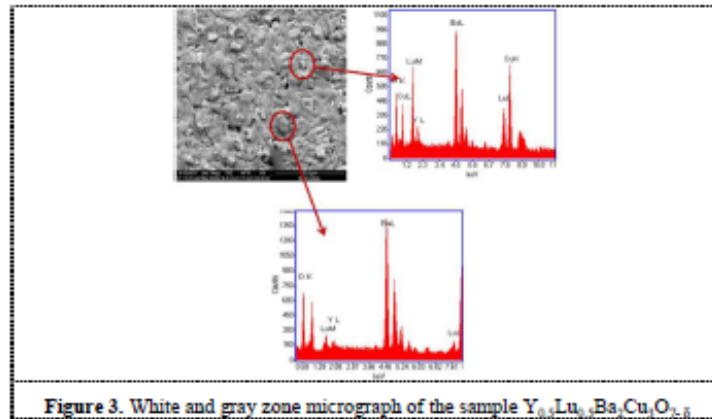
In figure 1 the XRD patterns of  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  are represented, being taken at room temperature. It is clear from figure 1 that all samples have the single phase with tetragonal RE:123 unit cell. Rietveld refinement was performed to determine the lattice parameters  $a=3.8090 \text{ \AA}$ ,  $b=3.8770 \text{ \AA}$  y  $c=11.6570 \text{ \AA}$ , with symmetry of space group P4/mmm.





**Figure 2.** Rietveld refinement of sample  $Y_{0.5}Lu_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$  through the program General Structure Analysis System (GSAS)

By detecting secondary electrons and backscattered electrons are allowed to determine the morphological characteristics of the three samples, which were observed and analysed, at different magnifications: 2000X, 2500X y 5000X. Figure 3 shows the micrographs featuring homogeneous granularity including two zones (white and gray). The superconducting behaviour of the system  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7.8}$  was verified from measurements of magnetization, which is determined with critical temperatures ranging from 91.2 K ( $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ ), 89.8 K ( $Y_{0.4}Lu_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ ), and 90.2 K ( $Y_{0.3}Lu_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ ). The  $T_c$  for these two samples was predicted by Skakle and West [9] and Anderson et al. [10], reporting temperatures lower than those obtained in this work. On the other hand, the critical temperatures obtained for the system are in close agreement with those predicted by other authors for CLBCO type system [11].



**Figure 3.** White and gray zone micrograph of the sample  $Y_{0.5}Lu_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$

The DC magnetization results for all  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7.8}$  system are shown in figure 4. The transition temperature  $T_C$  for systems has defined as the onset of the diamagnetic transition. The transition temperature and irreversibility were obtained through from Zero Field Cooled (ZFC) and Field



Cooled (FC) magnetization data as a function of temperature. In figure 5 the curve ZFC-FC is shown for the  $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  sample. In figure 6 we show the behaviour of temperature irreversibility for each of the samples with fields ranging from 100 Oe to 4000 Oe.

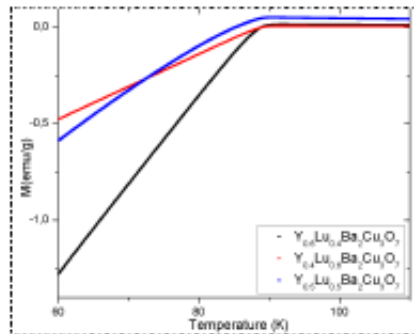


Figure 4. Magnetization result for all samples of the  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  system.

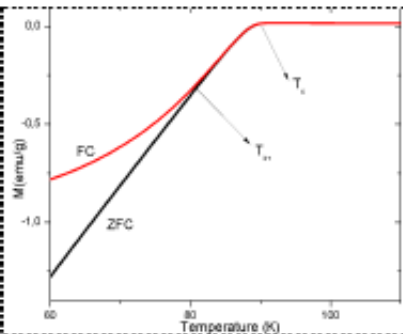


Figure 5. ZFC and FC magnetization by  $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  sample.

Table 1. Structural results obtained from the Rietveld refinement method and critical temperature.

Sample	$\chi^2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$T_C$ (K)
$Y_{0.6}Lu_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	1.183	3.813(9)	3.881(8)	11.678(7)	91.2
$Y_{0.4}Lu_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	1.348	3.814(3)	3.880(2)	11.671(7)	89.9
$Y_{0.3}Lu_{0.7}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	1.527	3.813(1)	3.879(1)	11.684(1)	90.2

The results obtained by refinement ( $\chi^2$ , structural parameters), as well as that  $T_C$  for the field but lower than they are in Table 1.

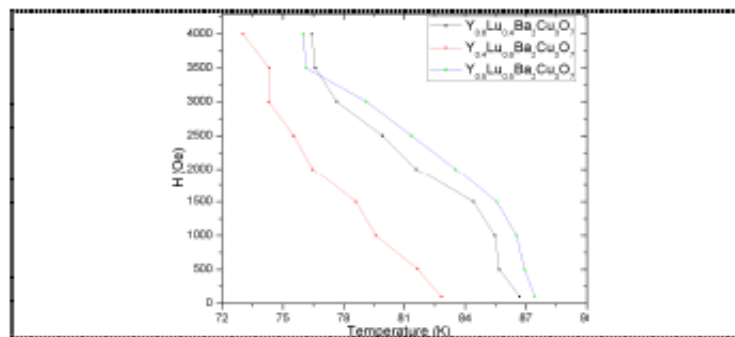


Figure 6. The magnetic irreversibility data of a  $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  system

#### 4. Conclusion

The superconducting behaviour of the  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  system was verified from measurements of magnetization, obtaining critical temperatures higher than those reports by Skakle and West [9] and Anderson et al. [10]. The obtained results allow concluding that in the  $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  system a characteristic bend of the Almeida-Thouless (AT) tendency is dominant for low fields and a bend Gabay-Toulouse (GT) behaviour for high magnetic fields. This feature of the irreversibility line has been reported as a characteristic of granular superconductors and it corroborates the topological effects of vortexes mentioned by several authors [14–16].

#### References

- [1] Vieira V N, Pureur P and Schaf J 2001 Phys. C **353** 241.
- [2] Roa-Rojas J, Menegotto Costa R, Pureur P and Prieto P 2000 Phys. Rev. B **61** 12457.
- [3] Pavuna Davor, Cyrot Michel, Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials, World Scientific Publishing Co. Pre. Ltd., 1992.
- [4] Yagi T, Domon M, Okajima Y and Yamaya K 1991 Phys. C **173** 453.
- [5] Anderson P W, Kim Y B Review of Modern Physics, (New York) **36** (1) (1964) 39.
- [6] Barden J and Stephen M J 1965 Phys. Rev. **119** 7.
- [7] Fischer M P A 1989 Phys. Rev. Lett. **62** 1415.
- [8] Larson A C and Von Dreele R. B General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2000, 86.
- [9] Skakle J M S and West A R 1994 Phys. C **220** 187.
- [10] Anderson P S, Kirk C A, Skakle J M S and west A R. 2003 J. Solid State Chem. **170** 1.
- [11] Peng J L, Klavins P et al. 1989 Phys. Rev. B **39** 9074.
- [12] de Almeida J R L and Thouless D J 1978 J. Phys. A **11** 983.
- [13] Gabay M and Toulouse G 1981 Phys. Rev. Lett. **47** 201.
- [14] Barros F M, Vieira V N et al. 2004 Phys. C **632** 408.
- [15] Parra Vargas C A, Landinez Téllez D A and Roa-Rojas J 2007 Phys. B **398** 301.
- [16] Parra Vargas C A, Pimentel Jr J L, Pureur P, Landinez Téllez D A, and Roa-Rojas J 2009 Phys. B **404** 2766.

## Estudio del Comportamiento I vs. V de la Descarga Luminiscente de Baja Presión en Corriente Continua y Corriente Continua Pulsante en un Reactor Tipo Calorímetro

Low Pressure Glow Discharge I vs. V Behavior Study, in a DC and Pulsed DC in a Calorimeter Type Reactor

J. F. Cepeda Grimaldos<sup>\*,\*</sup>  
A. Sarmiento Santos<sup>\*</sup>  
I. Supelano García<sup>\*</sup>

Recepción: 22-feb-13  
Aceptación: 27-mar-13

### Resumen

Al generar una descarga luminiscente con corriente continua o corriente continua pulsada en diferentes atmósferas gaseosas, ésta se puede caracterizar por el color o por el comportamiento de la curva de I vs. V donde, para cada una de las atmósferas se pueden presentar los tipos de régimen de la descarga luminiscente, que son: descarga luminiscente subnormal, descarga luminiscente normal y descarga luminiscente anormal. En este trabajo se generaron estos tipos de descargas en un reactor cilíndrico concéntrico cuyo electrodo interno hace las veces de cátodo, y el externo, de ánodo. Entre los dos electrodos fue generada la descarga luminiscente de baja presión, utilizando diferentes atmósferas gaseosas (aire, argón e hidrógeno). Las descargas fueron estudiadas a varias presiones, entre 1 torr y 6 torr, y también a diferentes corrientes, entre 200 mA y 500 mA, con incremento de 50 mA en los regímenes de corriente continua y corriente continua pulsada. Las características de dichas descargas fueron analizadas a través de sus curvas I vs. V.

**Palabras clave:** Curvas I vs. V, Descarga luminiscente subnormal, Descarga luminiscente normal, Descarga luminiscente anormal.

### Abstract

When a glow discharge is generated with a DC, or pulsating a DC power at diverse atmospheres, it can be characterized by its color or by I vs. V curve behavior. For various atmospheres it can be presented the different glow discharge types, such as: a subnormal glow discharge, a normal glow discharge and an abnormal glow discharge. In this paper, these glow discharge types are generated, in a concentric cylindrical reactor, in which its internal cylinder works as the cathode and the external cylinder as the anode.

<sup>\*</sup>GSEC, Escuela de Física, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá.  
<sup>\*</sup>Autor de correspondencia: asarmiento.santos@uptc.edu.co

Between the electrodes, it was generated a low pressure glow discharge, through various gaseous atmospheres (air, argon and hydrogen). Such discharges were studied at various pressures values between 1 torr and 6 torr and at various currents values, between 200 mA and 500 mA, with a 50 mA increment for each current variation. For this, two current types were utilized: DC and pulsating DC. The discharge characteristics were analyzed by its I vs. V curves.

**Key words:** I vs. V Curves, Subnormal Glow Discharge, Normal Glow Discharge, Abnormal Glow Discharge

### 1. Introducción

La descarga luminiscente de baja presión tiene gran variedad de aplicaciones tecnológicas [1]; por ello es indispensable crear dispositivos especiales que permitan generarla con miras a aplicaciones particulares, haciendo acopio del cúmulo de trabajos experimentales y teóricos existentes [2].

Se sabe que cualquier gas en condiciones normales contiene un determinado número de electrones e iones. A nivel del mar, la atmósfera contiene, en promedio, unos 1000 iones positivos y negativos por centímetro cúbico, debido a la radiación cósmica, ultravioleta y a la radio-actividad. En ausencia de campo eléctrico, en el gas hay un equilibrio en el cual la tasa de producción de partículas cargadas es igual a la tasa de recombinación. Ahora, si colocamos dos electrodos, y a través de ellos colocamos una tensión DC, que iremos aumentando muy lentamente, se presenta una corriente debida al movimiento de los iones y electrones ya existentes; si la corriente es muy pequeña, no afectaría el equilibrio del gas, y su valor solo dependería de la velocidad con la cual los iones y los electrones llegan a los electrodos; así, esta aumenta casi linealmente con el potencial aplicado [3].

Aumentando más el potencial aplicado, podemos romper el equilibrio, debido a la cantidad de electrones e iones que llegan a los electrodos y son neutralizados, aumentando la tasa de recombinación y reduciendo el número de partículas cargadas en el gas. Bajo esta situación, el incremento de la corriente con el potencial decrece gradualmente hasta el punto en el cual el número de partículas cargadas producidas por el gas es igual al número que llega a los electrodos; a partir de este momento nos encontramos en la región de saturación, en la cual la corriente de la descarga es independiente del potencial aplicado, como se muestra en la figura 1 para neón a 1 torr de presión, con electrodos circulares de 2 cm de diámetro, separados 50 cm [4].

Continuando a lo largo de la región de saturación, con aumentos sucesivos del potencial, llegaremos a un incremento exponencial de la corriente con la tensión, debida a la presencia de electrones con energía suficiente para producir nuevos iones y electrones por colisión con los átomos neutros. Además, si el potencial es lo suficientemente alto, los iones son acelerados hacia el cátodo, chocando con él y extrayendo electrones secundarios de su superficie [5]. Aumentos adicionales del potencial incrementarán la producción de cargas por choques de electrones con los átomos neutros del gas y por emisión secundaria de los electrodos, lo cual lleva a un incremento sobre-exponencial de la corriente, seguido de un colapso del potencial a través de la descarga. Esta repentina transición se denomina ruptura, y se caracteriza por incrementos de varios órdenes de magnitud en la corriente con casi ningún incremento en el potencial.

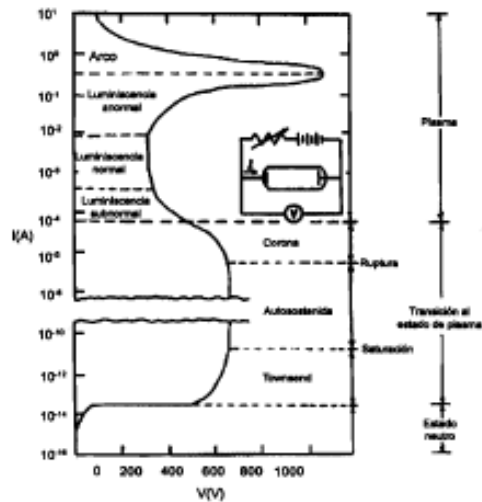


Figura 1. Relación Corriente-Voltaje para neón a 1 torr de presión con electrodos circulares de 2 cm de diámetro, separados 50 cm [4].

A partir de la ruptura tenemos una descarga auto-sostenida, pues el número de electrones secundarios producidos en el cátodo es suficiente para mantener la descarga, que, además, empieza a hacerse visible. La corriente continuará creciendo hasta llegar a la región de la descarga en corona, en la cual se forma una carga espacial responsable de la presencia de la no homogeneidad en el campo; esta descarga también es visible [6]. Posteriores incrementos de la corriente ocasionan una reorganización de los portadores de carga [7] y una disminución del voltaje a través de la descarga hasta alcanzar un nivel bajo a partir del cual la corriente aumentaría sin que haya cambios importantes en el potencial; estas regiones se conocen como regiones de luminiscencia subnormal y normal, respectivamente (ver figura 1). Enseguida, de estas dos regiones se presenta un nuevo incremento de la corriente en forma exponencial; a esta región se le denomina luminiscencia anormal [4]. Finalmente, más incrementos de la corriente nos permiten hablar de una nueva forma de descarga, conocida como descarga de arco, debido a su intenso brillo. En esta región vienen a ser importantes los efectos de la temperatura (ionización térmica) y la recombinación en el volumen del gas [8]. En la figura 1 se muestra el comportamiento de la corriente en un gas en función del potencial aplicado y las diferentes regiones de descarga [9].

El dispositivo diseñado para este trabajo, el cual se describe en la sección siguiente, trabaja en el régimen de la descarga luminiscente, y su comportamiento *V* vs. *I* será estudiado para diferentes atmósferas tanto en corriente continua como en corriente continua pulsada.

## 2. Experimental

Se diseñó un reactor tipo calorímetro (figura 2), constituido por dos electrodos cilíndricos concéntricos fabricados en acero inoxidable, cerrados por uno de sus extremos y acoplados entre sí por un material aislante (2), sellado con resina epóxica para conservar el vacío. El cilindro interno (1), de 38,8 mm de diámetro y 71,9 mm de altura, hace las veces de cátodo, donde se coloca cierta cantidad de agua (80 ml) para evitar el sobrecalentamiento del sistema, y cuya temperatura se observa con el termómetro (4). El electrodo externo (6) es el ánodo de la descarga, y sus dimensiones son 82,8 mm de diámetro

y 73,5 mm de altura. El espacio comprendido entre el ánodo y el cátodo constituye la cámara de vacío y contiene el gas a baja presión a través del cual se genera la descarga eléctrica. La línea de vacío consta de una bomba mecánica de dos etapas (7), la cual se conecta a la cámara de vacío a través de la válvula de vacío (8). La válvula de vacío permite aislar o conectar la bomba mecánica a la cámara de vacío. Para la medida y monitoreo de la presión se utiliza un medidor de presión absoluta (9) de tipo capacitivo en el rango de 0 hasta 760 torr. La entrada de los gases (10), Aire, Ar e H<sub>2</sub>, a la cámara de vacío, regulada por los reguladores de flujo (11), se hace a través de la válvula de paso (12) acoplada al material aislante existente entre los dos electrodos.

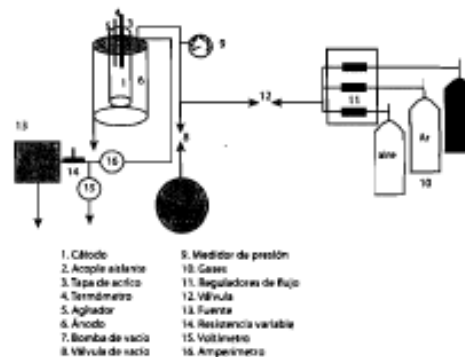


Figura 2. Reactor tipo calorímetro.

La potencia eléctrica se suministrará a la descarga por una fuente de corriente continua pulsante (13) de amplitud de voltaje variable desde 0 hasta 1000 V. El acople entre la fuente y la descarga fue realizado a través de una resistencia (14) de 300 ohmios. El voltaje y la corriente de la descarga fueron medidos a través del voltímetro (15) y del amperímetro (16). Se observó el comportamiento de la descarga para dos tipos de corriente: corriente continua pulsante y corriente continua; para establecer esta última se conectó un banco de condensadores electrolíticos de 470  $\mu$ F a la salida de los rectificadores de la fuente de poder.

Después de configurado el reactor tipo calorímetro, se realizaron las pruebas preliminares tendientes a verificar el correcto funcionamiento de cada uno de sus subsistemas; para ello se encendió la descarga en una atmósfera de prueba (Aire), realizándose un

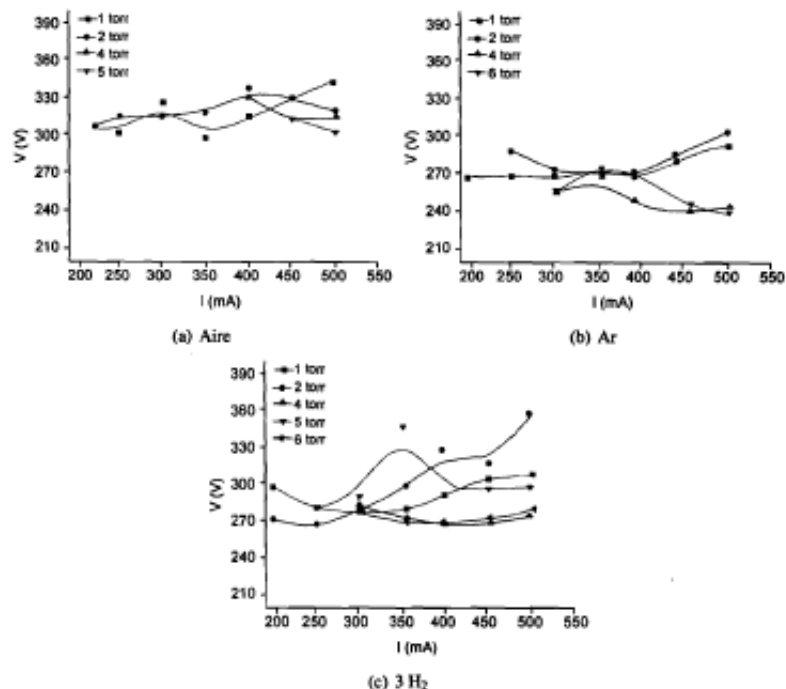


Figura 3. I vs. V para diferentes presiones con corriente continua pulsante, después de 60 s.

barrido de la temperatura en función del voltaje de la fuente de poder; esto permitió observar el funcionamiento simultáneo de cada uno de los sistemas y realizar los ajustes definitivos necesarios para un normal funcionamiento del reactor en su conjunto, además de verificar el rango de temperatura en la cual no hubiese ablandamiento de la resina de sellado de la cámara y la consecuente presencia de fugas.

La incidencia de la presión en la curva V vs. I fue observada para los diversos gases utilizados (Aire, Argón e Hidrógeno), en el rango de 1 torr hasta 6 torr, estableciéndose las mejores condiciones de encendido de la descarga. También se observó la evolución en el tiempo, hasta los 90 s, de la curva I vs. V, encendiendo la descarga y dejando los parámetros de encendido fijos. Otro comportamiento estudiado en las curvas I vs. V fue la incidencia del tipo de corriente, continua o continua pulsante. Es importante mencionar que cada curva fue realizada iniciando con el reactor, y el agua contenida en él, a tempera-

tura ambiente. Las características I vs. V obtenidas fueron comparadas con la figura 1, estableciéndose el régimen de la descarga luminiscente generada para las diferentes atmósferas gaseosas empleadas en el dispositivo diseñado.

### 3. Resultados y discusión

La figura 3 muestra la relación I vs. V para cada uno de los gases con corriente continua pulsada después de 60 segundos de encendida la descarga a diferentes presiones, con 80 ml de agua en el cátodo, a temperatura ambiente para evitar su sobrecalentamiento y una posible pérdida del vacío. Todas estas mediciones se realizaron en las mismas condiciones; se seleccionó un tiempo fijo, debido a que el voltaje varía levemente con el tiempo para una corriente fija.

En la figura 4 se muestra el comportamiento de la variación del voltaje en el tiempo para una presión de 2 torr en corriente continua. Comparando las curvas de la Figura 3 con la figura 1 [9], se puede establecer que para la mayoría de las condiciones

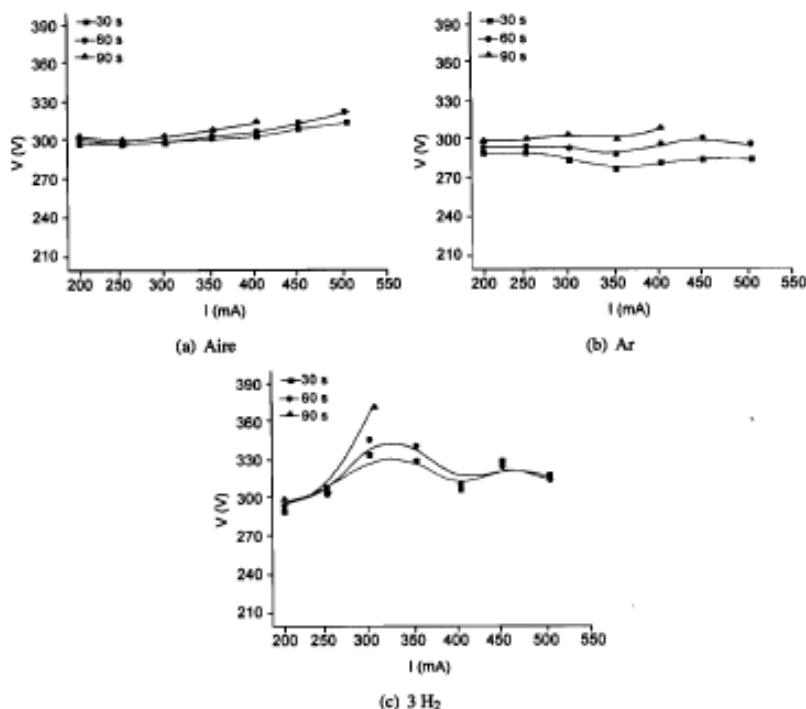


Figura 4. I vs. V a 2 torr para diferentes tiempos con corriente continua.

de presión y atmósferas utilizadas en el reactor, la descarga establecida se encuentra en el régimen normal y subnormal de la descarga luminiscente [4, 6, 8]. Solo para las presiones superiores a 4,0 torr, inclusive para aire y argón se observa una marcada disminución del voltaje aplicado mientras la corriente aumenta, lo cual es característico de la descarga luminiscente subnormal (ver figura 1). Para aire a presiones de 4 y 5 torr solo consigue iniciarse la descarga a partir de 400 mA y 450 mA. Considerando el tipo de gas utilizado, pueden observarse potenciales menores para mantener la descarga, bajo las condiciones estudiadas, en el gas más pesado (Ar, figura 3b), lo cual puede explicarse por su mayor eficiencia en la generación de electrones secundarios por impacto sobre el cátodo, mecanismo muy importante

para la generación y sostenimiento de la descarga luminiscente [2, 8].

En las curvas de la figura 4 puede observarse un ligero incremento de la tensión en el tiempo, que puede deberse al progresivo calentamiento del cátodo, lo cual disminuye la densidad del medio gaseoso en su proximidad, requiriéndose de una mayor diferencia de potencial en la descarga para compensar la disminución de corriente por disminución de la densidad del gas. También se observa una mayor diferencia de potencial para mantener la descarga en el gas más pesado (Ar) como fue discutido en el párrafo anterior. Para el tiempo de 90 segundos se hace un barrido hasta valores de voltaje en los cuales el agua contenida en el cátodo alcanza su punto de ebullición, lo cual puede ocasionar pérdida de masa del sistema.

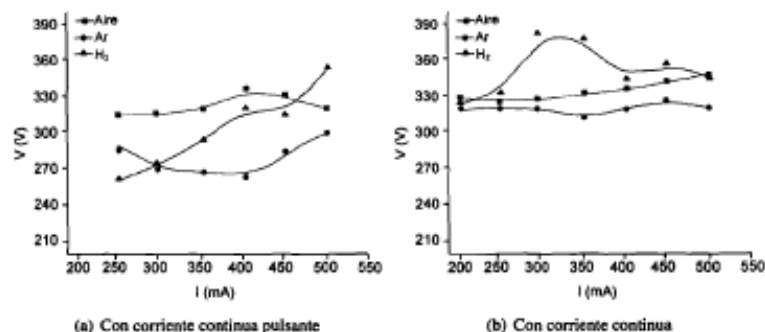


Figura 5. I vs. V para 60 s a 2 torr con diferente gas.

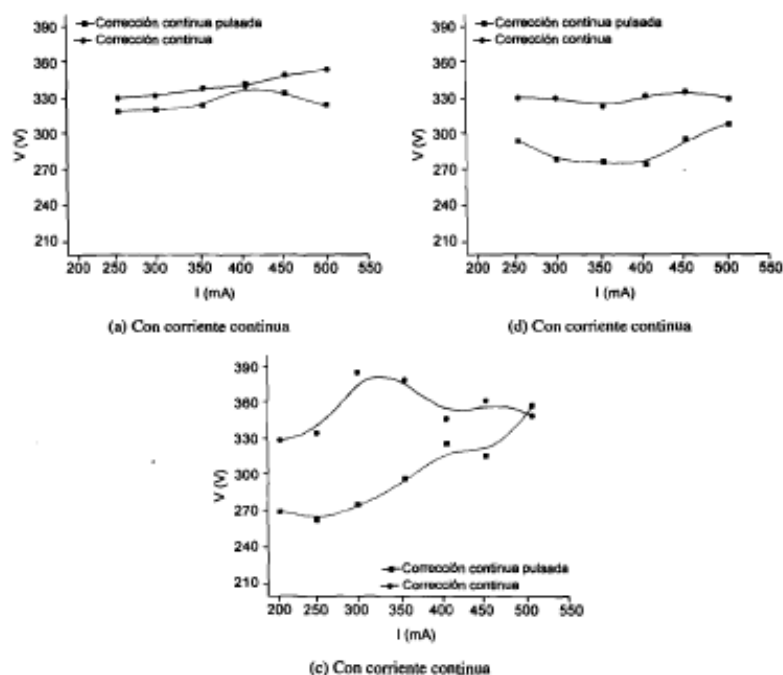


Figura 6. I vs. V para 60 s a 2 torr con corriente continua pulsada y corriente continua.

En la figura 5 se encuentra la relación I vs. V para una presión de 2 torr con corriente continua pulsante y corriente continua para los diferentes tipos de gas, tomando el voltaje después de 60 s de iniciada la descarga; cada medida (cada punto de la curva) fue iniciada con la misma cantidad de agua (80,0 ml) en el reactor y a la temperatura ambiente; la presión de

2 torr fue elegida con base en la mejor respuesta de calentamiento observada en el cátodo.

En la figura 5a, para corriente continua pulsante se encuentra un comportamiento de descarga luminiscente normal, o anormal con una pendiente muy pequeña, para el Aire y el Ar, requiriéndose de



menos voltaje para el gas más pesado; para el H<sub>2</sub> se observa un comportamiento característico de descarga luminiscente anormal [9] bajo estas condiciones. El hidrógeno presenta una tendencia lineal de I vs. V que indica que, por su carácter más leve, obedece más fácilmente a las variaciones del voltaje aplicado, variando casi linealmente su eficiencia para generar electrones secundarios por impacto sobre el cátodo.

En la figura 5b, para corriente continua se tiene que para Ar el voltaje para mantener la descarga es menor al voltaje empleado para mantener la misma descarga a una misma corriente utilizando Aire o H<sub>2</sub>, respectivamente. Aunque para establecer corrientes por debajo de los 250 mA la diferencia entre los voltajes es muy pequeña, para establecer corrientes por encima de los 300 mA se requiere de diferencias de voltaje más amplias; este comportamiento es más evidente para H<sub>2</sub>, donde se ve su mayor incremento, comparado con los otros dos gases; esto se debe a que el H<sub>2</sub> es más liviano, por lo que sus iones tienden a extraer menos partículas por impacto sobre el cátodo, y requiere de más potencial para mantener la descarga; lo contrario pasa con Ar, que al ser el gas más pesado requiere de menos potencial para mantener la descarga.

En la figura 6 se muestra la comparación, para cada uno de los gases, de las curvas I vs. V realizadas en corriente continua pulsante y en corriente continua, a presión de 2 torr, con un tiempo de medida, después de encendida la descarga, de 60 segundos. Puede observarse que se requiere de un menor valor en el voltaje con corriente continua pulsante para mantener la descarga con la misma corriente, con relación al tipo de descarga con corriente continua; esto se debe a que el voltaje correspondiente observado por los iones cerca del cátodo en corriente continua pulsante es 1,41 veces el promedio indicado por el medidor, permitiendo inferir la presencia de partículas más energéticas incidiendo sobre el cátodo, en la descarga en corriente continua pulsante, lo cual representa una transferencia más eficiente de energía entre el cátodo y el plasma de la descarga luminiscente.

#### 4. Conclusiones

La descarga luminiscente de baja presión generada a través de aire, argón e hidrógeno, y en regímenes de

corriente continua y corriente continua pulsante, mediante un dispositivo tipo calorímetro, se encuentran en la región de las descargas luminiscente normal y anormal descritas en la curva I vs. V, siendo predominantemente la descarga luminiscente normal la que se desarrolla en las atmósferas gaseosas con átomos de mayor número atómico, como el Ar y el Aire, mientras que en atmósferas con menor número atómico, como la de H<sub>2</sub>, se generan descargas luminiscentes típicamente anormales.

#### Referencias

- [1] G. G. Bondarenko, V. I. Kristya, M. I. Supeln-yak, "Calculation of the electrode surface temperature in the normal glow discharge", *Journal of Vacuum*, vol. 86, p. 854-856, 2012.
- [2] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- [3] M. M. Abdel Rahman, A. Helal, O. A. Moustafa, and F. W. Abdel Salam, "High Efficiency Glow Discharge Ion Source". *Journal of Nuclear and Radiation Physics*, Vol. 3, no. 1, pp. 1-9, 2008.
- [4] N. Essam, *Fundamental of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. New York: John Wiley, 1971.
- [5] A. Sarmiento Santos, *Introdução de Nitrogênio em Ligas Sinterizadas de Fe-Cr, Submetidas a uma Descarga Luminescente Anormal*. Tesis de doctorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2003.
- [6] V. Vicuña Hernández, *Análisis Espectroscópico y Caracterización de un Plasma de Resplandor*, Tesis de pregrado, UNA, México, 2008.
- [7] A. M. Howatson, *An Introduction to Gas Discharges*. Oxford: Pergamon Press, 1976.
- [8] A. Von Engel, *Ionized Gases*, Oxford: Pergamon Press, 1996.
- [9] C. E. Rojas Sánchez, *Implementación y evaluación de un sistema para tratamiento de materiales usando descarga luminiscente anormal*, Tesis de maestría, Uptc, Tunja, 2010.

## Estudio y caracterización de la fase vítrea en muestras de vidrio colombiano

### Study and Characterization of Vitreous Phase in Colombian Glass Samples

Carlos Arturo Parra Vargas<sup>a,\*</sup>  
Iván Supelano García<sup>b</sup>  
Jaime Rodríguez Lara<sup>c</sup>  
Ovidio Almanza<sup>d</sup>

Recepción: 15-oct-12  
Aceptación: 10-dic-12

#### Resumen

En este artículo se estudian y analizan las propiedades físicas superficiales en muestras de vidrio plano colombiano, específicamente de vidrio sodo-cálcico, por medio de técnicas experimentales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y análisis térmico diferencial (DTA). Con SEM se detectaron incrustaciones superficiales de Ti y Co y de infundidos cuyo análisis químico indicó que en más del 92% corresponden a SiO<sub>2</sub>. La rugosidad microscópica, analizada mediante AFM, se relacionó con el tiempo de envejecimiento de la muestra. Se observó la influencia de cemento dituido sobre las propiedades de la superficie. El análisis termodiferencial (DTA) permitió detectar cambios relacionados con la absorción de agua molecular y, a altas temperaturas, la eliminación de agua ligada.

**Palabras clave:** vidrio, composición, rugosidad, envejecimiento.

#### Abstract

In this article we study and analyze the surface physical properties in samples of Colombian flat glass, specifically soda-lime glass, by scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and differential thermal analysis (DTA). The SEM results detected surface deposits of Ti and Co and infused whose chemical analysis indicated that over 92% is SiO<sub>2</sub>. The microscopic roughness, analyzed by AFM, was associated with the aging time of the sample. It was observed the influence of dituid cement on surface properties. DTA allowed detect changes related to absorption of molecular water and, at high temperatures, the removal of bound water.

**Key words:** glass, composition, roughness, aging.

<sup>a</sup>Doctor y docente de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

\* Correo electrónico: capava@gmail.com

<sup>b</sup>Físico de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Joven investigador del Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

<sup>c</sup>Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales ACCEFYN.

<sup>d</sup>Departamento de Física, Grupo de Física Aplicada, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

## 1. Introducción

Además del papel que ha desempeñado en la vida cotidiana, el vidrio ha tenido una trascendental participación en el desarrollo de la tecnología y de nuestra concepción de la naturaleza. La variedad de usos que se le ha encontrado está limitada solamente por la capacidad y el ingenio del hombre; su versatilidad es difícilmente sustituible, por lo que su estudio se vuelve más interesante.

La composición y ciertas propiedades físicas de la superficie del vidrio difieren, en la mayoría de los casos, de las del material en bloque. Dicha diferencia es, sin duda, consecuencia de la interacción de la superficie del vidrio original con el medio ambiente que lo rodea, lo cual genera una serie de reacciones, determinadas por variables (historia térmica, tiempo de envejecimiento, etc.) que caracterizarán finalmente la superficie formada.

Los cambios morfológicos superficiales sufridos en el vidrio sodo-cálcico se evalúan mediante microscopía de fuerza atómica, en función de la edad de las muestras. Los resultados indican un deterioro progresivo, pues en el nivel microscópico se presenta una topografía notablemente alterada por pequeñas incrustaciones de elementos como infundidos de  $\text{SiO}_2$ , y por la acción de agentes presentes en el medio ambiente del vidrio, en particular de la humedad. La superficie del vidrio sodo-cálcico común muestra una rugosidad media de hasta 18.1 Å en la cara más expuesta a la atmósfera exterior. Esta rugosidad se incrementa apreciablemente con el tiempo de envejecimiento de la muestra vítrea.

La identificación de la composición química de las incrustaciones superficiales se efectuó mediante técnicas de SEM y EDAX, que evidenciaron infundidos de sílice, los cuales, debido a su tamaño y a su escasa concentración, prácticamente no alteran las propiedades macroscópicas de los vidrios.

## 2. Metodología

### 2.1. Técnicas utilizadas

Se seleccionaron muestras de vidrio sodo-cálcico de una misma casa productora, que estuviesen en uso y en contacto con un medio ambiente común. El parámetro que se estudió fue el tiempo de exposición a condiciones ambiente. La tabla 1 registra la edad de las muestras, la descripción del vidrio y la nomenclatura utilizada. Las muestras se sometieron a un proceso de limpieza física, y, posteriormente, a un secado de la superficie, con soluciones comerciales de limpiavidrios y enjuague con agua

desmineralizada. Para el análisis por SEM y AFM, se recurrió a limpieza ultrasónica.

Tabla 1. Muestras seleccionadas y nomenclatura utilizada.

Muestra	Descripción	Nomenclatura utilizada
Vidrio nuevo	Vidrio plano	Vidrio N
Vidrio 5 meses	Vidrio plano	Vidrio 5 M
Vidrio 10 meses	Vidrio plano	Vidrio 10 M
Vidrio 3 años	Vidrio plano	Vidrio 3 A
Vidrio 2 años	Vidrio plano	Vidrio 2 A
Vidrio 4 años	Vidrio plano	Vidrio 4 A
Vidrio 5 años	Vidrio plano	Vidrio 5 A
Vidrio 9 años	Vidrio plano	Vidrio 9 A

El estudio superficial de las incrustaciones fue efectuado por microscopía electrónica de barrido, con un MEB LEO 430 de Oxford Instrument, LINK ISIS serie 300. El estudio y la medición de la rugosidad superficial, se realizaron con un microscopio de fuerza atómica modelo Auto Provec, de Park Scientific Instruments, modo de fuerza atómica en contacto, punta tipo *microlever* A, con 2000 Å de radio de curvatura, sistema de piezo barrido de 5 × 5 m.

El examen del amorfismo de las muestras, se hizo con un equipo de difracción, Brucker D500, equipado con un goniómetro marca Code 512, de reflexión rotación. Para el análisis térmico se utilizó un equipo DSC/DTA marca Universal V2.5H TA Instruments, modelo DTA 1600, el cual se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Las condiciones experimentales de medición se dieron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 77 mL/min, el peso de las muestras fue de 9 mg, el rango de temperatura empleado fue de 20 a 1300 °C, a razón de 20 °C/min.

La densidad se estableció por el método de Arquímedes, según norma ASTM C-693, basada en la determinación del empuje hidrostático. La medida del índice de transmitancia se realizó de acuerdo con la norma ASTM C1036-91, por medio de un pirómetro Black and White de 180°, radial plateado, con segmentos negros cubiertos con negro 3M y blanco de sulfato de bario. La sensibilidad fue de 11 microvolts/watt  $\text{m}^{-2}$ . El índice de refracción se midió utilizando el método Duc de Chaulnes. El análisis químico se hizo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, método de la perla.

## 3. Resultados y discusión

Para el estudio de las características superficiales de las muestras, se tuvieron en cuenta aspectos tales como: las

incrustaciones en la masa, la rugosidad de la superficie y la composición química superficial y de masa.

### 3.1. Incrustaciones macroscópicas

En el vidrio plano, pueden considerarse como defectos aquellas manifestaciones que, surgidas de manera accidental, alteren su naturaleza o propiedades. Estos defectos pueden estimarse en su mayoría como faltas de homogeneidad, de naturaleza química o de carácter físico [1].

De las incrustaciones detectadas en las muestras se pueden resaltar los infundidos por impurezas y los infundidos de sílice. Algunas de las impurezas corresponden a incrustaciones de titanio y cromo, provenientes de pedazos del material refractario usado en el proceso de fusión.

### 3.2. Infundidos de sílice

En la figura 1 se observan infundidos sobre el vidrio, los cuales se representan con las letras a, b, c y d, y aparecen con más frecuencia en la superficie. Los infundidos se presentan en forma aleatoria; sus tamaños oscilan entre los 0,1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ , con una composición química de sílice de un 92,7 a 98,6%. Son ocasionados en el proceso de producción, pero microscópicamente no son considerados defectos importantes, por su tamaño y poca población por área, como se puede apreciar en la figura 2.



Figura 1. Infundidos presentes en el vidrio sodo-cálcico.

La causa principal de la formación de estos infundidos es el empleo, en la producción del vidrio, de materias primas con una granulometría inadecuada. Si los granos de arena son demasiado gruesos, las condiciones de fusión pueden resultar insuficientes para su completa incorporación al vidrio. Si son granos de tamaño muy fino, se originan aún más infundidos, pues reaccionan demasiado aprisa formando prematuramente una masa vítrea hete-

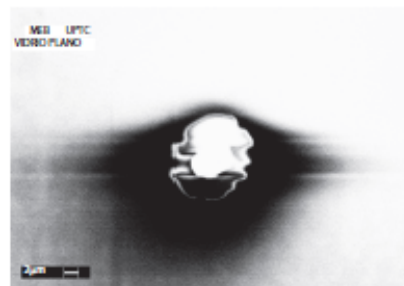


Figura 2. Infundido de sílice.

rogénea muy enriquecida en sílice y, por lo tanto, muy viscosa y difícil de homogeneizar [1].

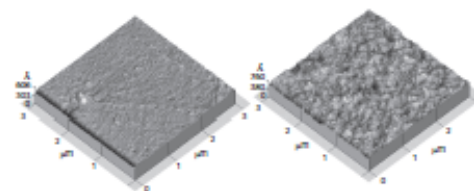


Figura 3. Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las muestras de vidrio 5M, (izquierda) y vidrio 2A (derecha) cara A.

Rugosidad superficial. Los análisis por SEM y por AFM, demuestran que la rugosidad del vidrio se incrementa con el tiempo de envejecimiento de la muestra. En la figura 3 se observa, a la izquierda, el vidrio 5M sin envejecer, y, al lado derecho, envejecido. La diferencia de la topografía es evidente en estas muestras. Además de dicha rugosidad, se detectó un incremento de las incrustaciones presentes en la superficie y un desgaste producido por el tiempo de envejecimiento.

Se midieron la rugosidad media (Rms) y el promedio de la rugosidad (Ave) [3, 4]. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2, tanto de la cara en contacto con la atmósfera (cara A), como de la cara interna de las muestras (cara B) [3]. Cada muestra se analizó para una misma área. Se puede inferir que existe una relación entre la rugosidad media y el tiempo de envejecimiento de las muestras (figuras 4 y 5).

Ataque de la superficie de las muestras con cemento. Las muestras se sometieron al ataque con cemento, Portland tipo I, diluido en agua (90% cemento-10% agua), esparcido

Tabla 2. Medida de la rugosidad de las muestras.

Muestra	Cara	Ave (Å)	R <sub>ms</sub> (Å)	Area (Å <sup>2</sup> )
Vidrio N	Cara A	4,64	6,94	4,497
Vidrio N	Cara B	3,36	4,32	4,376
Vidrio 5 M	Cara A	6,55	8,74	4,323
Vidrio 5 M	Cara B	2,39	3,07	4,420
Vidrio 10 M	Cara A	5,38	6,64	4,411
Vidrio 10 M	Cara B	3,69	4,68	4,480
Vidrio 1 A	Cara A	8,33	11,90	4,405
Vidrio 1 A	Cara B	8,20	11,77	4,439
Vidrio 2 A	Cara A	9,94	12,60	4,318
Vidrio 2 A	Cara B	17,10	21,80	4,318
Vidrio 3 A	Cara A	10,70	13,90	4,326
Vidrio 3 A	Cara B	11,30	14,30	4,452

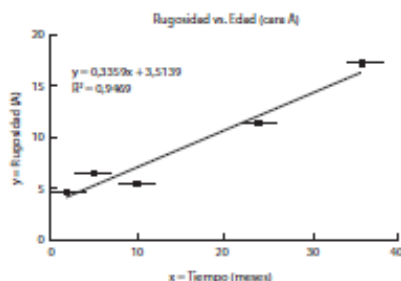


Figura 4. Rugosidad medida en función del tiempo de envejecimiento (cara A).

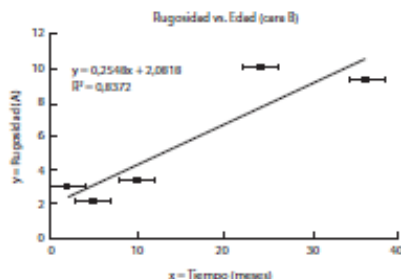


Figura 5. Rugosidad medida en función del tiempo de envejecimiento (cara B).

sobre la superficie de las muestras a temperatura ambiente durante dos tiempos continuos diferentes: cinco meses y un año, luego se hizo un análisis por SEM, bajo las mismas condiciones, con su correspondiente análisis químico.

De la observación de las micrografías se puede concluir que el cemento altera las características topográficas superficiales del vidrio, y que estas alteraciones aumentan

conforme se incrementa el tiempo de ataque. Estas imperfecciones se evidencian por manchas oscuras presentes sobre la superficie de la muestra (figura 6).

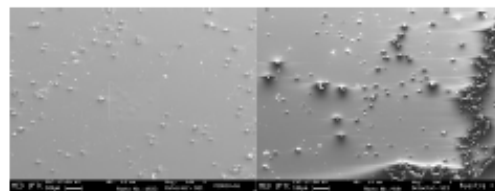


Figura 6. Superficie de vidrio sin ataque con cemento (izquierda) y atacada con cemento (derecha).

### 3.3. Amorfismo

La aparición de bandas difusas, con ausencia de líneas de interferencia, en los diagramas de difracción de rayos X, excluye la existencia de una rigurosa ordenación periódica geométrica y conduce a la idea del amorfismo (característico para el vidrio sodo-cálcico) [5] (figura 7).

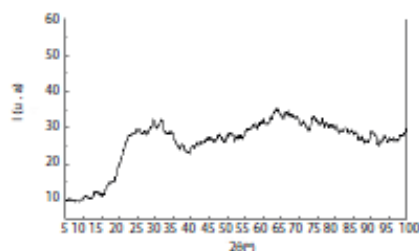


Figura 7. Espectro de DRX para el vidrio.

### 3.4. Densidad

Se determinó según norma ASTM [6], a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la masa (con una precisión de 0.01), contra el volumen (con una precisión de 0.01). La incertidumbre de la medición de la densidad es de 3%, para una de las muestras utilizadas.

En la figura 8 se registran los datos obtenidos para la densidad y la edad de las muestras. Se aprecia un comportamiento inicial creciente que evoluciona hacia un valor constante, específicamente durante los primeros años del material. Este comportamiento, se puede atribuir al fenómeno de reordenamiento de las componentes, particularmente de la configuración geométrica de las estructuras SiO<sub>2</sub>.

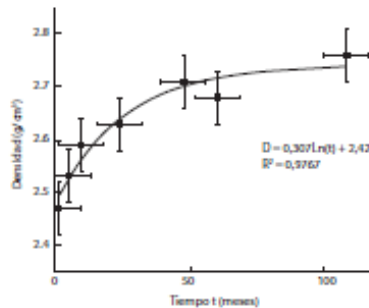


Figura 8. Comportamiento de la densidad con el tiempo.

Medida de transmitancia e índice de refracción. En la tabla 3 se registran los resultados del índice de transmitancia, cuando la luz blanca incide por ambas caras.

Estos resultados se encuentran dentro de un rango de 80-90 % de transmitancia, que corresponde en gran medida a lo establecido por la norma ASTM C1036-91. En la tabla se destaca la correspondencia entre el índice de transmitancia obtenido y lo establecido por la norma ASTM para este tipo de vidrio (1.5 para el índice de refracción y 0.85 para el índice de transmitancia).

Tabla 3. Índice de refracción medido.

Muestra	Índice de refracción	Índice de transmitancia
Vidrio N	1,51	0,86
Vidrio 5M	1,53	0,86
Vidrio 10M	1,53	0,88
Vidrio 3 A	1,51	0,86
Vidrio 2 A	1,51	0,87
Vidrio 4 A	1,53	0,86
Vidrio 9 A	1,52	0,87

### 3.5. Análisis térmico-diferencial

Del estudio de los termogramas (figura 9), se puede concluir que las muestras presentan un pico endotérmico entre 140 y 200 °C, que se atribuye a la pérdida de agua molecularmente adsorbida [7].

Todas las muestras presentan otro pico endotérmico entre 500-600 °C. En este caso, los cambios producidos se atribuyen a la eliminación de agua químicamente enlazada en forma de grupos silanoles. Posteriormente se presenta una pequeña estabilización, seguida por uno o dos picos endotérmicos entre 720-1000 °C, que corresponde a la fusión del material. Esta temperatura depende directamente

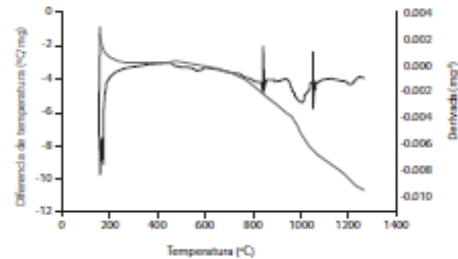


Figura 9. Diagrama DTA en muestra de vidrio.

de la presencia de sílice en la muestra. A partir de los 1000 °C, como se observa en los diagramas, se presentan picos endotérmicos pequeños; dichos picos aumentan su intensidad con la edad de la muestra.

Se aprecia que la temperatura correspondiente al punto de fusión se incrementa con la disminución porcentual de sílice pura, presente en las muestras.

Tabla 4. Temperaturas características del DTA para las muestras de vidrio.

Muestra	Agua adsorbida °C	Agua químicamente adsorbida °C	Punto de fusión °C	SiO <sub>2</sub> %
Vidrio 10M	174,48	561,17	848,40	61,15
Vidrio 1A	167,82	575,91	940,30	62,20
Vidrio 2A	166,23	561,71	912,50	62,06
Vidrio 4A	218,91	572,03	944,92	62,55
Vidrio 9A	*	555,61	1000,00	65,69

### 4. Conclusiones

La superficie aparentemente lisa de las muestras de vidrio plano presenta, en el nivel microscópico, una topografía notablemente alterada por pequeñas incrustaciones de algunos elementos como infundidos de SiO<sub>2</sub>, y por la acción de agentes presentes en el medio ambiente del vidrio, en particular de la humedad, del oxígeno y de otros. Estas alteraciones topográficas se visualizaron mediante el uso del AFM, técnica que permitió determinar para el vidrio sodo-cálcico una rugosidad media de hasta 18.1 Å, en la cara más expuesta a la atmósfera exterior. Esta rugosidad se incrementa apreciablemente con el tiempo de envejecimiento de la muestra vítrea. La identificación de la composición química de las incrustaciones superficiales se efectuó por SEM; se evidenció la presencia de infundidos de sílice provenientes tal vez de la materia prima durante la fabricación del vidrio, y de la inhomogeneidad en el

tamaño de los granos de la arena utilizada en dicho proceso. Debido a su tamaño y a su escasa concentración, estas incrustaciones prácticamente no alteran las propiedades macroscópicas de los vidrios.

Los elementos determinados en diferentes puntos de las superficies de las muestras no coincidentes con las posiciones de las incrustaciones, corresponden a la composición química estándar para el tipo de vidrio sodo-cálcico doméstico estudiado. Los pequeños cambios observados están ligados a las alteraciones superficiales señaladas en el literal anterior. Se puede complementar el análisis de estos cambios recurriendo al uso de otras técnicas, entre ellas a la espectroscopia de reflexión infrarroja [8-9].

Teniendo en cuenta que a menudo las superficies de los vidrios de los edificios y las casas están en contacto con el cemento, se examinó la acción de este agente sobre dichas superficies. En las imágenes obtenidas por SEM, se observaron manchas oscuras, cuyo tamaño se incrementa con el tiempo de ataque y envejecimiento de las muestras vítreas. Se caracterizó también el envejecimiento de los vidrios planos, por los valores de la rugosidad superficial microscópica.

Los valores de la transmitancia y del índice de refracción del vidrio sodo-cálcico, determinados por las técnicas mencionadas en el trabajo, corresponden apropiadamente a lo establecido por las normas internacionales [6]. Estos valores no se ven afectados por la rugosidad superficial, ya que la magnitud máxima de las variaciones topográficas es del orden de los Angstroms, que son mucho más pequeñas que el de la longitud de onda de la luz visible (4000-7000 Å).

Las normas técnicas colombianas establecen criterios de definición, manipulación, clase de vidrio y su uso, de acuerdo con el espesor, pero no especifican los criterios de medición de la densidad, la viscosidad, el índice de refracción y la transmitancia, entre otras propiedades. De ahí la necesidad de resaltar la importancia del uso de técnicas modernas como las utilizadas en el presente trabajo, las cuales permitirán desarrollar metodologías más exigentes en cuanto al control de calidad de los vidrios. Esas metodo-

logías mostrarán la importancia del estudio de los vidrios a escala microscópica.

## Referencias

- [1] J. M. Fernández, Constitución de los vidrios, en *El vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, pp. 44-120.
- [2] J. M. Vidal, Los vidrios. La transición vítrea, en *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona*. Barcelona: editorial, 1988, pp. 227-256.
- [3] M. Melo y A. Reyes, La rugosidad de las superficies: topometría, *Ingenierías*, vol. IV, no. 11, pp. 27-33, abril-junio, 2001.
- [4] O.W. Sosa, M. Sierra, C.A. Parra y L.A. Salcedo, Analisis de rugosidad por microscopia de fuerza atomica (afm) y software spip aplicado a superficies vitreas, *Revista Colombiana de Física*, vol. 38, no. 2, pp. 826-829, 2006.
- [5] J. A. Saja, Sólidos no cristalinos: el estado amorfo, en *Introducción a la física de materiales*. Valladolid, España: Universidad de Valladolid, 2000. pp. 140-255.
- [6] Annual Book of ASTM Standards 15.02 (Glass; Ceramic Whitewares), C-14 (on Glass and Glass Products). General Products, Chemical Specialties, and End Use Products. 1992.
- [7] M. Villegas y J. M. Fernández, Preparación y caracterización de vidrio del sistema CaO-SiO<sub>2</sub> por el procedimiento sol-gel, *Rev. Cerámica y Vidrio*. Instituto de Cerámica y Vidrio Madrid, pp. 349-357, noviembre-diciembre, 1988.
- [8] A. Paul, *Chemistry of Glasses*. London New York: Chapman and Hall, 1982, pp.
- [9] J.A. Hernández, F.J. Gómez y M.A. Rodríguez. Métodos instrumentales para el estudio de las superficies vítreas, *Rev. Cerámica y Vidrio*. Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 219-230, julio-agosto, 1984.

## Síntesis y propiedades estructurales del sistema superconductor $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$

Synthesis and Structural Properties of  $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$  Superconductor System

Iván Supelano García<sup>a,\*</sup>  
Armando Sarmiento Santos<sup>b</sup>  
Carlos Arturo Parra Vargas<sup>c</sup>  
David Landínez Téllez<sup>d</sup>  
Jairo Roa Rojas<sup>d</sup>

Recepción: 09-ago-12  
Aceptación: 19-nov-12

### Resumen

En este artículo se analiza el sistema  $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , con base en la producción de muestras que se encuentran en el rango de fase única, fase pura, propuesta por West [1]. El análisis estructural fue realizado mediante difracción de rayos X (DRX), logrando establecer un primer indicio de la presencia de fase pura en el sistema  $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , el cual fue corroborado a partir del refinamiento Rietveld. Los parámetros estructurales de las muestras producidas se obtuvieron por el método estándar de reacción de estado sólido. Este primer indicio fue confirmado también con medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), y la composición elemental se verificó a través de energía por dispersión de rayos X (EDX). Finalmente, y teniendo en cuenta los análisis efectuados, se puede concluir que la mayoría de las muestras presentan características superconductoras de alta anisotropía planar, y que, aunque el rango total propuesto por West corresponde a sistemas superconductores, no todas las muestras registran fase pura.

**Palabras clave:** superconductor, CLBCO, fase pura, DRX.

### Abstract

In this paper it is analyzed the system  $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , based on the production of samples that are in the range of single phase, pure phase, proposed by West [1]. The structural analysis was carried out starting from X Rays Diffraction (XRD), being able to establish a first indication of the presence of pure phase in the system  $\text{La}_{1,5+x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , which was corroborated through the refinement Rietveld. Structural parameters of the samples were obtained

<sup>a</sup>Físico de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, joven investigador Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

\*Correo electrónico: ivsuga@gmail.com

<sup>b</sup>Doctor de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

<sup>c</sup>Doctor de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Física de Materiales.

<sup>d</sup>Doctor de la Universidad Nacional de Colombia, Grupo Física de Nuevos Materiales.



by the standard method of reaction of solid state. This first indication was also corroborated with measures of Scanning Electronic Microscopy (SEM), and the elementary composition was verified through Energy for Dispersion of X Rays (EDX). Finally, and having into account the carried out analysis, it is shown that most of the samples present superconductor characteristics of high planar anisotropy and that although the total range proposed by West corresponds to superconductor systems, not all the samples present pure phase.

**Key words:** superconductor, CLBCO, pure phase, XRD.

### 1. Introducción

Dos características fundamentales de los óxidos superconductores de alta temperatura crítica (OSATc) son su pequeña longitud de coherencia y su alta anisotropía. Uno de los sistemas más extensamente estudiados es el ortorrómbico  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO). Este presenta algunas características interesantes: el compuesto parece ser más anisotrópico cuando su estructura pasa de ortorrómbica a tetragonal. El sistema  $Ca-LaBaCu_3O_{7-\delta}$  (CLBCO) es un superconductor de tipo TR: 123 con  $T_c = 78$  K. (cuando  $7 - \delta = 6,90$ ), que posee una estructura tetragonal para todos los valores posibles de oxígeno [2]. Siendo estructuralmente similar al YBCO deficiente de oxígeno, el CLBCO se ha convertido en un excelente sistema para estudiar sus propiedades superconductoras y el efecto de las fluctuaciones superconductoras.

El CLBCO fue descubierto en 1988 por W. T. Fu [3] y D. M. De Leeuw [4], a través de estudios de sustitución y dopaje de los compuestos TR-123. Ellos observaron que el  $LaBaCaCu_3O_z$  posee una estructura tetragonal isomórfica, tipo  $YBaCu_3O_{7-\delta}$ , con el Ca y el La localizados en los sitios de Y y de Ba, presentando una temperatura crítica de aproximadamente 80 K. La fase tetragonal representa simetría de grupo espacial  $P4/mmm$ . Este compuesto es denominado comúnmente de TR: 1113 o CLBCO y es un prototipo de TR:  $Ba_2Cu_3O_7$ , donde 40% del sitio de TR es ocupado por el ion de Ca y el 60% restante es ocupado por el ion de La. Uno de los sitios de bario es ocupado por una distribución de iones de Ca y La. Esta distribución hace que los sitios de oxígeno O(4) y O(5), en las cadenas, estén aleatoriamente ocupados, formando así una estructura tetragonal independientemente del contenido de oxígeno [12, 13]. Al contrario de la estructura de los elementos TR-123, el CLBCO presenta una estructura siempre tetragonal independientemente del contenido de oxígeno con  $a = b = 3,8655$  Å. y  $c = 11,6354$  Å., el contenido de oxígeno en ese compuesto es de aproximadamente 7.0. West y otros propusieron el diagrama de fase para el sistema  $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ , en condi-

ciones normales de presión a una temperatura de 950 °C con  $0 < x < 0,5$  y  $0 < y < 0,5$  [20]. West observó que la estructura del sistema  $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  puede coexistir con pequeñas cantidades de  $BaCuO_2$ ,  $Ca_2CuO_3$  y  $CuO$ , y que para ser obtenida una estructura monofásica es preciso usar  $x < 0,3$  y  $0,2 < y < 0,5$ , lográndose una temperatura crítica mayor a 77 K. con  $x = 0,5$  y  $y = 0,5$ . Los resultados se esquematizan en la figura 1, ampliando la escala de la zona de fase pura.

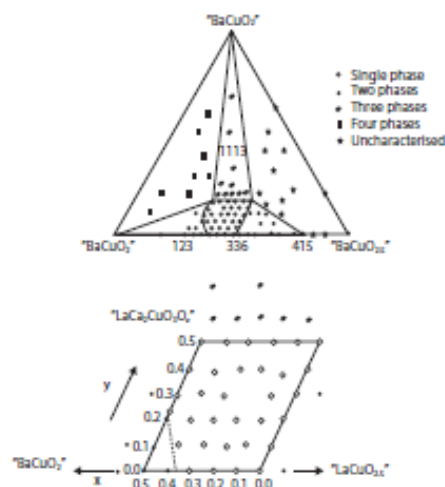


Figura 1. Diagrama de fase pseudoternario para el sistema  $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ .

### 2. Metodología

Las muestras superconductoras de  $La_{1,5+x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  fueron preparadas por medio del método de reacción de estado sólido. Donde los óxidos de  $CaO$  (99.9%),  $La_2O_3$  (99.99%),  $BaCO_3$  (99.99%) y  $CuO$  (99.99%) fueron llevados al horno para ser secados por aproximadamente tres horas, y una vez estos se encontraban a temperatura ambiente, fueron pesados en la

proporciones estequiométricas adecuadas. Después de secados y pesados, los óxidos fueron macerados en mortero de ágata, con el fin de obtener un polvo más homogéneo. Tras la pulverización, las muestras fueron prensadas en forma de pastillas cilíndricas y llevadas al tratamiento térmico. Las muestras fueron pulverizadas, homogeneizadas y empastilladas después de cada tratamiento térmico.

El primer tratamiento térmico, la calcinación, se hizo a una temperatura de 850-900 °C en atmósfera ambiente, durante 24 horas, con su correspondiente pulverización y pesaje intermedios. La sinterización se trabajó a 900 °C durante 24 horas en atmósfera ambiente. Un tercer tratamiento térmico (onación) fue realizado en flujo de oxígeno, disminuyendo la temperatura desde 900 °C a temperatura ambiente y una disminución gradual con una razón de 90 °C por hora.

Para las medidas de difracción se utilizó un difractor comercial de rayos X con radiación  $K_{\alpha}$ , de Cu con longitud de onda 1.5406 Å. Todas las muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) con un paso  $\Delta\theta = 0.02$ , en el rango de 20 a 80 grados y un tiempo de conteo de 3 s. El análisis de microscopía electrónica de barrido se hizo con un equipo FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia. En todas las muestras se efectuó un procedimiento similar, observándolas a diferentes aumentos: 1000X, 3000X y 6000X, por medio de los métodos de electrones secundarios (referenciado en las micrografías como ETD). Igualmente se estudiaron las muestras a partir de la técnica EDX, con el fin de detectar la presencia de los elementos constituyentes de estas.

### 3. Resultados y discusión

Este sistema fue analizado a partir de bases de datos cristalográficas, tales como la ICSD, y fue comparado con el modelo propuesto por West [1] y otros [3]. El modelo final utilizado se resume en la tabla 1. El resultado de los difractogramas obtenidos para las muestras de  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$  (figura 3), es muy consistente con lo esperado, pues evidencia la estructura tetragonal predicha por West [1].

Los difractogramas experimentales fueron comparados con los modelos estructurales propuestos por West [2]. A partir de estos modelos se generó la celda unitaria del CLBCO, la cual fue comparada con cada difractograma, y, finalmente se concluyó, de la misma manera que West,

que el modelo consistente correspondía al de los datos consignados en la tabla 1. En esta tabla se consigna el grupo espacial, que corresponde a la estructura tetragonal, los parámetros de red, la posición atómica de cada uno de los iones en la celda y su factor de ocupación. A partir de estos datos fue posible modelar la estructura ideal en el programa *PowderCell* 2.3, denominada modelo teórico para efectos del refinamiento de los datos de difracción. La estructura ideal del sistema  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , así como su difractograma más probable, se pueden ver en la figura 2. Una primera inspección a los difractogramas experimentales permite afirmar que las muestras producidas sí corresponden a una estructura con las características esperadas. En la figura 3 se presentan todos los difractogramas obtenidos experimentalmente, y se diferencia cada muestra con un color diferente.

Tabla 1. Representación propuesta por West para las muestras de  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ .

a(Å)	b(Å)	c(Å)	Grupo espacial	
3.8742	3.8742	11.7138	P4/mmm	
Ion	X	Y	Z	PO
La	0.5	0.5	0.500	0.50
Ca	0.5	0.5	0.500	0.50
Ba	0.5	0.5	0.181	0.75
La	0.5	0.5	0.181	0.25
Cu <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.000	1.00
Cu <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.345	1.00
O <sub>1</sub>	0.0	0.5	0.000	0.50
O <sub>2</sub>	0.0	0.5	0.389	1.00
O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.155	1.00

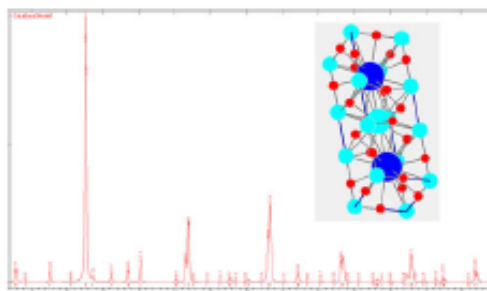


Figura 2. Modelo ideal utilizado para comparar con los difractogramas experimentales.

Una comparación más estricta de todas las muestras se presenta en la figura 4, en la que las muestras se representan en diferente color, de acuerdo con la simbología manejada. El análisis de esta imagen permite

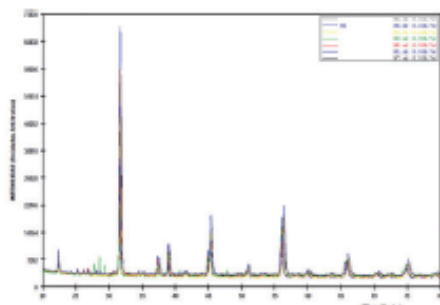


Figura 3. Resultados experimentales para las muestras de  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_7-z$ .

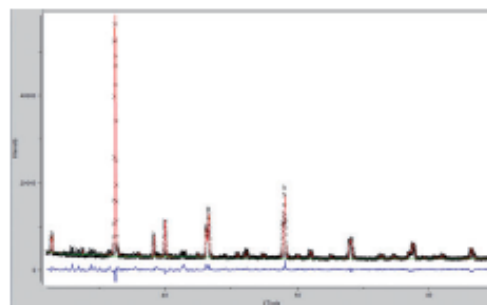


Figura 5. Refinamiento Rietveld para la composición  $\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

concluir que las muestras son de fase pura, pues presentan las mismas características de otras muestras del mismo sistema  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ . De las muestras producidas, la única que presenta picos de impureza que no corresponden a la estructura ideal, es la composición  $\text{LaBa}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Las fases mayoritarias fueron determinadas a partir del software *DRXwin* y *RunCreafit*, y se estableció que las impurezas presentes corresponden a fases minoritarias de  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

En la figura 5 se muestra el resultado del refinamiento Rietveld para la composición  $\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$ , donde la línea roja corresponde al patrón teórico ajustado en el programa GSAS, las X representan el patrón experimental, la línea verde significa el *background*, y la línea azul la diferencia entre el patrón ajustado y el patrón experimental. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de red y los parámetros  $\chi^2$  y  $R(F^2)$  del refinamiento Rietveld para el sistema  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ .

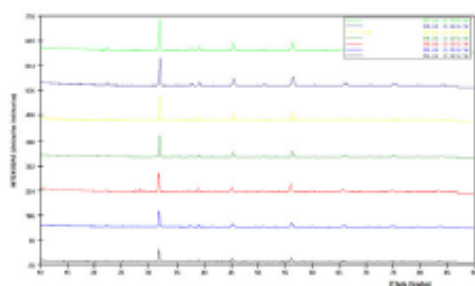


Figura 4. Contraste de los difractogramas de las muestras de  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ .

De los resultados en la tabla 2, se observa que la variación de Ba y Ca en el sistema no afecta de forma notoria los parámetros de red, lo cual es un indicio de la estabilidad estructural del sistema y de su alta anisotropía planar  $a \gg c$ .

De los análisis de las micrografías, y de los difractogramas de las mismas, se puede establecer que el sistema  $\text{La}_{1.5+x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ , presenta una fase superconductora pura, lo cual comprueba las afirmaciones realizadas anteriormente. En las figuras 6 y 7 se puede ver una representación típica de las características morfológicas de este tipo de muestras. De estas figuras se puede establecer que la fase superconductora se conformó de una manera similar en cada muestra [8, 9]. Igualmente se corroboró que no hubo presencia de impurezas en las mismas y que estas muestras cumplieran con la estequiometría esperada en cada una de ellas. La técnica EDX permitió establecer el porcentaje en peso de los elementos químicos en cada muestra (sus resultados se consignan en la tabla 3).

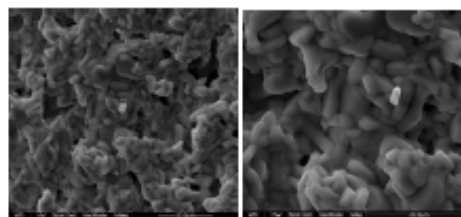


Figura 6. Micrografías obtenidas para el sistema  $\text{LaBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

**Tabla 2.** Resultados del refinamiento Rietveld de rayos X para el sistema  $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ .

Sistemas	$\chi^2$	R(I**2)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$V(\text{Å}^3)$
LaBa <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.212	0.0284	3.897(0)	3.897(0)	11.772(9)	90	90	90	178.7953
LaBa <sub>1.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.328	0.3185	3.888(3)	3.888(3)	11.751(3)	90	90	90	177.6704
LaBa <sub>1.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.532	0.5294	3.899(8)	3.899(8)	11.777(2)	90	90	90	179.1128
La <sub>1.2</sub> Ba <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.324	0.1472	3.887(5)	3.887(5)	11.665(5)	90	90	90	176.2967
La <sub>1.3</sub> Ba <sub>1.2</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.270	0.0859	3.891(7)	3.891(7)	11.653(0)	90	90	90	176.4885
La <sub>1.5</sub> BaCa <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.347	0.0565	3.887(1)	3.887(1)	11.639(9)	90	90	90	175.8736
La <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.1</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O	1.168	0.0498	3.900(9)	3.900(9)	11.666(9)	90	90	90	177.5355

**Tabla 3.** Resultados obtenidos por la técnica EDX para el sistema  $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ .

Sistema	% O	% Ca	% Ba	% La	% Cu
LaBa <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	12.46	1.99	33.87	24.22	27.46
LaBa <sub>1.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	14.47	4.22	32.03	22.55	26.72
LaBa <sub>1.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	12.31	1.14	33.91	24.18	26.82
La <sub>1.2</sub> Ba <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	12.21	1.12	31.88	26.44	28.35
La <sub>1.3</sub> Ba <sub>1.2</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	13.13	1.14	29.89	27.22	28.62
La <sub>1.5</sub> BaCa <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	16.45	2.01	28.76	27.28	25.5
La <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.1</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	16.09	2.00	29.99	28.28	24.2

En la tabla 4 se consignan los resultados obtenidos para los valores de la temperatura crítica. Estos resultados fueron determinados a partir de medidas de magnetización reportadas en artículos anteriores [8-9].

**Tabla 4.** Resultados obtenidos para las temperaturas críticas.

Sistema	x	y	Tc(K)
LaBa <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.5	0.5	72,20
LaBa <sub>1.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.5	0.4	70,16
LaBa <sub>1.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.5	0.3	76,20
La <sub>1.2</sub> Ba <sub>1.5</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.3	0.3	65,23
La <sub>1.3</sub> Ba <sub>1.2</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.2	0.5	78,19
La <sub>1.5</sub> BaCa <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	0.0	0.5	78,21

#### 4. Conclusiones

Por medio del método de reacción de estado sólido se obtuvieron muestras para el sistema  $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ , y se demostró que efectivamente todas las muestras sinterizadas poseen la estructura cristalina esperada [1].

Los análisis de microscopía electrónica de barrido permitieron ver una representación típica de las características morfológicas de materiales superconductores, estableciendo que la fase superconductora se conformó de una manera similar en cada muestra. Igualmente se corroboró que hubo presencia de impurezas en las mismas y que estas muestras cumplían con la estequiometría esperada en cada una de ellas. La técnica EDX permitió establecer el porcentaje de los elementos químicos en cada muestra.

El refinamiento Rietveld de las medidas de difracción de rayos X, así como de las de microscopía electrónica de barrido, permitió inferir de manera indudable que las muestras producidas del sistema  $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  son efectivamente de fase pura, lo cual confirmó que todas las muestras corresponden a una estructura tetragonal con grupo espacial P4/mmm. Los resultados permiten establecer que el sistema  $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  corresponde a la relación esperada entre los parámetros estructurales, por lo cual puede ser denominado de alta anisotropía [8-9].

#### Referencias

- [1] J. M. S. Skakle y A. R. West, "Superconducting  $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  solid solutions II. Oxygen content and crystal structure", *Physica C*, vol. 227, pp. 336-342, julio, 1994.
- [2] J. M. S. Skakle y A. R. West, "Superconducting  $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$  solid solutions I. Phase diagram, cation stoichiometry and  $T_c$  data", *Physica C*, vol. 220, pp.187-194, febrero, 1994.
- [3] J. J. Sholtz, E. N. Vn Einige, R. J. Wijngaarden, R. Griessen y D. M. de Leeuw, "Pressure dependence of  $T_c$  and  $H_{c2}$  of  $CaLaBaCu_3O_7$  up to 50 GPa", *Physica C*, vol. 198, pp. 231-236, agosto, 1996.
- [4] T. Yagi, M. Domon, Y. Okajima y K. Yamaya, "Effect of oxygen deficiency on the normal and superconducting properties of  $CaLaBaCu_3O_7$ ", *Physica C*, vol. 173, pp. 453-457, febrero, 1991.
- [5] K. Yamaya, T. Yagi, M. Domon y Y. Okajima, "Transport properties near superconducting-nonsuperconducting phase boundary in  $CaLaBaCu_3O_7$ ", *Solid State Comm.*, vol. 87, pp. 1113-1116, septiembre, 1993.
- [6] C. Dong, J. K. Liang, G. C. Che, S. S. Xie, Z. X. Zhao, Q. S. Yang, Y. M. Ni y G. R. Liu, "Superconductivity and crystal structure in the  $La-Ba-Cu-O$  system", *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 5185-5192, abril, 1988.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Janaina Viana Barros. Producción, caracterización estructural, morfológica y luminiscente de cerámicas tipo perovskita. Programa de posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Federal de Pernambuco. 2007
- [2] Sandeep Pathak. Manganites: phenomenology, present understanding and future prospects. Materials Research Center. Indian Institute of Science. Bangalore, India. 560 012.
- [3] M. Miclau, D. Grebille, C. Martin. Crystal growth of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  perovskites by the floating-zone technique ( $0 < x < 0.15$ ). *Journal of Crystal Growth*. 285 (2005) 661-669.
- [4] A. Maignan, C. Martin, C. Autret, M. Hervieu, B. Raveau, J. Hejtmanek. Structural-magnetic phase diagram of Mo-substituted  $\text{CaMnO}_3$ : consequences for thermoelectric power properties. *Journal of Materials Chemistry*. (2002) doi:10.1039/B200495J.
- [5] G. H. Jonker, J. H. van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*. 16 (1950) 337-349.
- [6] J. M. Dai et al. Photoinduced resistivity change in layered manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.3$ ). *Materials Science and Engineering*. B76 (2000) 35-37.
- [7] S. Taran et al. CE-type antiferromagnetic ordering and martensitic transition in Pr-substituted  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  from magnetic and neutron diffraction studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 19 (2007) 216217.
- [8] S. M. Dunaevskiĭ. Influence of the Degenerate d Level and of the Jahn-Teller Effect on the Manganite Electronic Structure Calculated in the Tight-Binding Approximation. *Physics of the Solid State*. 43. (2001) 2257-2261.
- [9] V. A. Khomchenko et al. Crystalline and Magnetic Structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+d}$  Manganites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 103 (2006) 54-59.
- [10] J. J. Neumeier, J. L. Cohn. Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_3$ . *Physical Review B*. 61 (2000) 319-322.

- [11] S. Parashar, E. E. Ebersol, A. R. Raju, C. N. R. Rao. Insulator–metal transitions induced by electric and magnetic fields, in thin films of charge-ordered  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Solid State Communications*. 114 (2000) 295–299.
- [12] S. M. Dunaevskiĭ, V. V. Deriglazov. Magnetic and Orbital Structures of Manganites in the Electron Doping Region. *Physics of the Solid State*. 45 (2003) 714–717.
- [13] P. R. Sagdeoa, S. Anwara, N. P. Lalla, S. I. Patil. The contribution of grain boundary and defects to the resistivity in the ferromagnetic state of polycrystalline manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 306 (2006) 60–68.
- [14] L. Bocher et al. High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  phases. *Acta Materialia*. 57 (2009) 5667–5680.
- [15] X. Gaojie et al. High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted  $\text{CaMnO}_3$  system. *Solid State Ionics*. 171 (2004) 147–151.
- [16] S. Mizusaki, J. Sato, T. Taniguchi, Y. Nagata, S. H. Lai, M.D. Lan, T. Cozawa, Y. Noro, H. Samata. Ferromagnetism in  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 235242-235249
- [17] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu. Re and Ru induced CMR effect in  $\text{CaMnO}_3$ : the prime role of valency. *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 1579–1585
- [18] C. Martina, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, J. Hejtmanek. Extension of ferromagnetism and metallicity to electron-rich manganites by Ru-doping: Generation of new CMR oxides  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ , *European Physical Journal B*. 16 (2000) 469-474
- [19] M. Mičlau, J. Hejtmanek, R. Retoux, K. Knizek, Z. Jirak, R. Fresard, A. Maignan, S. Hébert, M. Hervieu, C. Martin. Structural and Magnetic Transitions in  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ , *Chemistry of Materials*. 19 (2007) 4243-4251
- [20] S. F. Dubinin et al. Ordering of Oxygen Vacancies in a  $\text{CaMnO}_{3-d}$  Perovskite Single Crystal. *Physics of the Solid State*. 47 (2005) 1267–1272.
- [21] S. F. Dubinin et al. Magnetic Structure of a  $\text{CaMnO}_{2.75}$  Crystal with Ordered Oxygen Vacancies. *Physics of the Solid State*. 48 (2006) 1526–1532.

- [22] P. M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallographica B* 53 (1997) 32-43.
- [23] Catalina Salazar Mejía. Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ . Grupo de Física de Nuevos Materiales Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia. 2008.
- [24] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnach, R. Ramesh, L. H. Chen. Thousandfold Change in Resistivity in Magneto-resistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*. 264 (1994) 413-415
- [25] Nicola A. Spalding. *Magnetic Materials. Fundamentals and applications*. Second Edition. Cambridge. 2011.
- [26] Charles Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Tercera Edición. Reverté S.A. 1998.
- [27] K. H. J. Buschow F. R. de Boer. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishers. 2004.
- [28] Soshin Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. International Series of monographs on physics. Oxford Science Publications. Great Britain. 1997
- [29] Mike McElfresh. *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements*. Featuring Quantum Design's magnetic property measurement system. Quantum Design. 1994.
- [30] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press. 2009.
- [31] Damien Gignoux, Michel Schlenker. *Magnetism Fundamentals*. Springer Science + Business media Inc. Estados Unidos. 2005.
- [32] Carlos Arturo Parra Vargas. *Fluctuaciones En Las Propiedades Magnéticas Y De Magnetotransporte De Superconductores De Alta Temperatura Crítica*. Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Facultad de Ciencias Departamento de Física Santafé de Bogotá D. C. 2010
- [33] Richard J. D. Tilley. *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley & Sons Ltd. Great Britain. 2006.

- [34] P. C. Susana, C. B. Ronald. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI. (2005)
- [35] Juan Rodríguez-Carvajal. An introduction to the program FullProf 2000. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.
- [36] VersaLab User's Manual. Quantum Design. Estados Unidos. 2008.
- [37] Theo Hahn. International tables for crystallography. Volume A Space-Group Symmetry, Edición 5, Publicado por The International Union Of Crystallography, Londres, 2002
- [38] S.N. Achary, S.J. Patwe, M.D. Mathews, A.K. Tyagi. High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ): A high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 67 (2006) 774–781.
- [39] H.-N. Im, M.-B. Choi, S.-Y. Jeon, S.-J. Song. Structure, thermal stability and electrical conductivity of  $\text{CaMoO}_{4+d}$ . Ceramics International. 37 (2011) 49–53.
- [40] J Simony, J Banysy, J Hoentschy, G Volkely, R Bottchery, A Hofstaetterz, A Scharmann. Indications of a ferroelastic phase transition in  $\text{CaMoO}_4$  from pulsed electron paramagnetic resonance and dielectric studies. Journal of. Physics: Condensed Matter 8 (1996) L359–L362.
- [41] G. Erdogan, D. Eugene, J. S. King. Crystal Structure Refinement of  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{BaWO}_4$  by Neutron Diffraction. The journal of chemical physics. 55 (1971) 1093-1097.
- [42] C. Ang, J. R. Jurado, Z. Yu, M. T. Colomer, J. R. Frade, J. L. Baptista. Variable-range-hopping conduction and dielectric relaxation in disordered  $\text{Sr}_{0.97}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-d}$ . Physical Review B. 57 (1998) 858-861.