

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica



**ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO Y MAGNÉTICO DE
ÓXIDOS $RCRO_4$ (R = TIERRA RARA)**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Enrique Jiménez Melero

Bajo la dirección de los Doctores:

Regino Sáez Puche
Josefa Isasi Marín

Madrid, 2005

ISBN: 84-669-2841-3



Estudio cristalográfico y magnético de óxidos RCrO_4 (R = tierra rara)

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

Enrique Jiménez Melero

Para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas
con mención de Doctorado Europeo

Directores:

Dr. Regino Sáez Puche

Dra. Josefa Isasi Marín

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense de Madrid

MADRID 2005

Este trabajo está dedicado a Ana
y a mi familia

“The beauty of nature lies in its logic as well as appearance... Why is that nature should be logical is the greatest mystery of science. But it is a wonderful mystery.”

A. Lightman, “Great Ideas in Physics”, 2000.

“It frequently happens that in the ordinary affairs and occupations of life, opportunities present themselves of contemplating some of the most curious operations of Nature; and very interesting philosophical experiments might often be made, almost without trouble or expense, by means of machinery contrived for the mere mechanical purpose of the arts and manufactures...”

B. Thompson, essay read before the Royal Society of London, 1798.

“We will not stop exploring. And the end of our search will be to reach where we started, and the place to know for the first time.”

T. S. Elliot.

“Exploration is an obsession. The more I discover, the more I want to learn. Unfortunately, I won’t discover all I want.”

M. Leakey.

Indice

1. Introducción

1.1. Magnetismo y Tierras Raras	1
1.2. Óxidos RXO_4 ($X = V, P, As$)	5
1.3. Motivación y esquema del trabajo	10
1.4. Bibliografía	14

2. Método de Síntesis y técnicas experimentales

2.1. Preparación de muestras	17
2.2. Técnicas experimentales	
2.2.1. Introducción	24
2.2.2. Difracción de rayos X	31
2.2.3. Dispersión de neutrones	34
2.2.4. Susceptibilidad magnética y magnetización	50
2.2.5. Espectroscopia Mössbauer	
2.2.5.1. Introducción	52
2.2.5.2. Principios básicos	52
2.2.5.3. Componentes de un equipo Mössbauer	55
2.2.5.4. Espectroscopia Mössbauer de tierras raras	58
2.2.5.5. Parámetros experimentales	59

2.2.6. Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC)	65
2.2.7. Rotación-Relajación de Muones	
2.2.7.1. Introducción	68
2.2.7.2. Producción	70
2.2.7.3. Implantación y termalización	73
2.2.7.4. Precesión, decaimiento y detección	74
2.2.7.5. Funciones de depolarización	78
2.2.8. Calor Específico	85
2.2.9. Depolarización de neutrones	
2.2.9.1. Introducción	89
2.2.9.2. Descripción del equipo	91
2.2.9.3. Consideraciones teóricas	93
2.3. Bibliografía	97
3. Efectos del campo del cristal	
3.1. Introducción	101
3.2. Niveles de energía en el ión Cr^{5+}	102
3.3. Efecto del campo del cristal en iones de tierras raras	
3.3.1. Formalismo del campo del cristal	103
3.3.2. Gradiente de campo eléctrico en el núcleo	110
3.4. Bibliografía	116
4. LaCrO_4: antiferromagnético con una transición metamagnética	
4.1. Introducción	117
4.2. Caracterización estructural	119
4.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	127

4.4. Determinación de la estructura magnética	131
4.5. Conclusiones	135
4.6. Bibliografía	136
5. RCrO₄ (R = Y, Lu): tierra rara diamagnética	
5.1. Introducción	137
5.2. Caracterización estructural	139
5.3. Estudio de microtensiones	146
5.4. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	152
5.5. Determinación de la estructura magnética	154
5.6. Conclusiones	158
5.7. Bibliografía	160
6. GdCrO₄: tierra rara sin anisotropía magnética intrínseca	
6.1. Introducción	163
6.2. Caracterización estructural	164
6.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	167
6.4. Calor específico	169
6.5. Determinación de la estructura magnética	171
6.6. Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵ Gd	173
6.7. Rotación-relajación de muones	177
6.8. Conclusiones	180
6.9. Bibliografía	181
7. RCrO₄ (R = Pr-Eu, Tb-Tm): interacciones magnéticas 3d-4f	
7.1. Introducción	183

7.2. Caracterización estructural	186
7.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	199
7.4. Determinación de las estructuras magnéticas	204
7.5. Cromato de neodimio	211
7.6. Cromato de erbio	213
7.7. Cromato de tulio	218
7.8. Conclusiones	229
7.9. Bibliografía	230
8. YbCrO₄: posible estado fundamental ferrimagnético	
8.1. Introducción	233
8.2. Detalles experimentales	234
8.3. Resultados y discusión	
8.3.1. Caracterización estructural	235
8.3.2. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	241
8.3.3. Resultados de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC)	243
8.3.4. Resultados de Espectroscopia Mössbauer de ¹⁷⁰ Yb	249
8.3.5. Medidas de magnetización a temperatura constante	255
8.4. Modelo del campo molecular con intercambio anisotrópico Yb-Cr	
8.4.1. Desdoblamiento Zeeman de un doblete Kramers anisotrópico	257
8.4.2. Determinación de T _C y de la dirección de los momentos a T=0	259
8.4.3. Cálculo de los momentos espontáneos de Yb ³⁺ y Cr ⁵⁺	263
8.4.4. Cálculo de las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización isotérmica	264
8.5. Conclusiones	266

8.6. Bibliografía	267
9. Depolarización de neutrones en los óxidos RCrO₄ (R = Y, Er, Tm, Yb)	
9.1. Introducción	269
9.2. Detalles experimentales	270
9.3. Resultados y discusión	272
9.3.1. En ausencia de campo magnético aplicado	274
9.3.2. En presencia de campo magnético aplicado	280
9.4. Conclusiones	289
9.5. Bibliografía	289
10. Conclusiones	291
Agradecimientos	295

Capítulo 1

Introducción

1.1. Magnetismo y tierras raras

El interés de la humanidad por el Magnetismo se remonta a hace casi tres milenios, cuando las “inusuales” propiedades de la magnetita atrajeron la atención de los filósofos en la Antigua Grecia. El primer estudio científico sobre los fenómenos magnéticos fue llevado a cabo ya en el siglo XVI por Sir W. Gilbert. Sin embargo, varios siglos antes estos fenómenos encontraron una aplicación relevante en las agujas magnéticas de las brújulas, convirtiéndose éstas por ello en instrumentos de gran importancia para el éxito de las exploraciones transoceánicas. En el siglo XIX y principios del siglo XX, se produjeron avances significativos en el conocimiento y entendimiento de los procesos de tipo magnético, y en su relación con otros fenómenos físicos. En este sentido, cabe destacar la estrecha relación entre Electricidad y Magnetismo establecida en el siglo XIX, gracias principalmente a los trabajos experimentales de M. Faraday y a los esfuerzos teóricos de J. Clerk Maxwell. De hecho, la luz se encuentra constituida por una componente eléctrica y otra de tipo magnética (ondas electromagnéticas). Por otro lado, la Teoría de Relatividad de A. Einstein permitió entender el Magnetismo como un efecto de tipo relativista, que depende del movimiento relativo del observador y de las cargas en movimiento.

Los experimentos sobre la conductividad eléctrica en gases de J. J. Thomson y su discípulo C. T. R. Wilson a finales del siglo XIX, promovidos por la observación experimental de

C. Coulomb, en 1785, de la pérdida de carga de un cuerpo metálico conductor en presencia de aire, supusieron el comienzo de importantes áreas de la Física que tuvieron una inmediata repercusión en el campo del Magnetismo. Como resultados de estos experimentos, por un lado se introdujeron los conceptos de iones (positivos y negativos) e ionización. Esto condujo a un gran número de observaciones experimentales sobre la conductividad eléctrica en la atmósfera que constituyeron el punto de partida de la Física de Partículas Elementales y de la Física Nuclear de alta energía. Una gran fuente de información para los campos anteriormente mencionados provino del estudio de los rayos cósmicos, entre cuyas partículas constituyentes se encuentran positrones, muones,...[1] Por otro lado, el descubrimiento del electrón en 1889 fue el punto de partida para el desarrollo de la Mecánica Cuántica y de la estructura atómica. Esta rama de la Física permitió poder entender, entre otras muchas cosas, el origen del momento magnético electrónico de cada átomo [2, 3]. El posterior descubrimiento del neutrón en 1932 por J. Chadwick [4] condujo a un conocimiento más exacto de la estructura interna de los núcleos atómicos, los cuales presentan a su vez momentos magnéticos más pequeños que los asociados a la nube electrónica de los átomos.

El Magnetismo en Estado Sólido puede ser considerado como un fenómeno colectivo procedente de la interacción de los momentos magnéticos electrónicos de un gran número de átomos (también pueden existir interacciones magnéticas nucleares, pero son mucho más débiles y, por lo tanto, tienen lugar a menores temperaturas). Dichos momentos magnéticos de procedencia electrónica sufren una perturbación producida por el entorno en el que se encuentran situados en el sólido. Esta perturbación depende principalmente del número y tipo de iones situados en la primera esfera de coordinación de cada átomo, y de su disposición espacial o simetría cristalina (efectos del campo del cristal). Asimismo, para poder entender las interacciones magnéticas entre los diferentes iones de la red y los posibles caminos a través de los cuales tienen lugar dichas interacciones, es necesario poseer además un conocimiento previo de la estructura cristalina del sólido. En base a este hecho, es importante hacer alusión a los intentos iniciales de R. Hooke (siglo XVII) y René Just-Haüy (siglo XVIII) por relacionar la morfología de un cristal con su estructura cristalina y su simetría interna. No obstante, fue el descubrimiento de los rayos X (W. Rongten, 1896) y sus fenómenos asociados de interferencia constructiva y destructiva los que permitieron a W.Friedrich, P. Knipping y Max von Laue demostrar de forma rigurosa en 1912 la existencia de orden atómico interno y su relación con la simetría externa del

cristal [5]. Este fenómeno supuso el inicio del estudio experimental y teórico de estructuras cristalinas de numerosos sólidos regulares, y el mejor entendimiento de sus propiedades físicas, entre las que se encuentran las de tipo magnético. Todos estos hechos han proporcionado una gran relevancia a la investigación dentro del campo del Magnetismo durante el siglo XX y principios del siglo XXI, tanto desde el punto de vista de ciencia básica como en las numerosas aplicaciones tecnológicas en las cuales han encontrado cabida diferentes dispositivos magnéticos [6]. Esta investigación requiere de la interacción de especialistas de diferentes áreas de conocimiento, entre los que se encuentran químicos, cristalógrafos, físicos, ingenieros electrónicos,... En concreto, la ciencia de materiales magnéticos se nutre de químicos que aportan experiencia en cuanto a la búsqueda y preparación de nuevos materiales (destacar los numerosos materiales moleculares magnéticos sintetizados, las nanopartículas, o la síntesis electroquímica en presencia de campos magnéticos) y de físicos (diseño de nuevas técnicas físicas para la obtención de información acerca de las propiedades magnéticas de los diversos sólidos sintetizados, estudio de fenómenos como el ferromagnetismo, vidrios de spin, magnetismo de baja dimensionalidad, o coexistencia de diferentes fenómenos físicos como ferromagnetismo y superconductividad o ferroelectricidad). El campo común de ambos se encuentra en la caracterización de los materiales sintetizados por parte de los químicos, cuyas técnicas poseen una base teórica de origen físico. Es aquí donde también ofrecen sus aportaciones los cristalógrafos.

El auge en el conocimiento de los fenómenos magnéticos durante el siglo XIX y principios del siglo XX coincidió, a su vez, con la época del descubrimiento y separación de los diferentes elementos de tierras raras, iniciada en 1794 cuando J. Gadolin descubrió la presencia de itrio en el mineral iterbita o gadolinita ($\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$), y que terminó con el lutecio en 1907 debido a los trabajos de G. Urbain y C. Auer von Welsbach en dicho mineral. De hecho, en el siglo XVIII se sucedieron los informes sobre nuevos elementos de tierras raras, cuyas fuentes principales fueron los minerales de origen sueco iterbita y cerita ($(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Si}(\text{O},\text{OH})_5$). Únicamente faltaba el elemento de número atómico 61, descubierto posteriormente en los productos de fisión nuclear durante la Segunda Guerra Mundial por J. A. Marinsky. Se trataba del Prometio, elemento altamente radioactivo.

La separación de los diferentes elementos de tierras raras de sus fuentes minerales durante el siglo XIX se llevó a cabo mediante el empleo de técnicas de cristalización fraccionada y

precipitación. Sin embargo, no fue hasta el periodo comprendido entre 1940 y 1960 cuando se obtuvieron las tierras raras con un grado de pureza suficiente para permitir el estudio de las propiedades físicas de sus diferentes compuestos. Esto hizo posible su utilización en un número cada vez más elevado de aplicaciones físicas, químicas y biológicas. El elevado grado de pureza obtenido fue posible gracias al desarrollo de técnicas analíticas de intercambio iónico con formación de complejos y extracción líquido-líquido durante la primera mitad del siglo XX [7, 8]. Por otra parte, las tierras raras constituyen ejemplos de indudable valor para el cálculo de los niveles de energía asociados a configuraciones multielectrónicas, gracias a la ayuda del álgebra de Racah que facilita en gran medida su implementación en ordenadores [9]. Los resultados de dichas simulaciones electrónicas pueden ser comparados con los resultados experimentales obtenidos en la medida de las propiedades físicas de los diferentes compuestos donde las tierras raras se encontraban presentes.

Como es bien sabido, los iones de tierras raras poseen propiedades magnéticas diferentes y, a la vez, complementarias con las aportadas por los metales de transición. El primer tratado que describe de forma rigurosa las propiedades magnéticas de ambos tipos de elementos se debió a J. H. van Vleck [10]. Esta importante diferencia radica en su configuración electrónica fundamental $5s^2 5p^6 4f^n$, en la cual los orbitales llenos 5s y 5p reducen los posibles efectos de los demás iones del sólido sobre los orbitales 4f más internos. Este apantallamiento permite que el acoplamiento spin-orbita sea más fuerte que los efectos de campos eléctricos inhomogéneos procedentes de los iones del cristal, dando lugar al número cuántico “J”. La interacción de campo del cristal se puede tratar como una perturbación del multiplete “J” del estado fundamental [11]. Por el contrario, en el caso de los metales de transición de la primera serie, los orbitales 3d son los más externos (el orbital 4s se encuentra vacío en el estado ionizado, o sus electrones forman parte de la banda de conducción en el caso de materiales conductores eléctricos), por lo que los efectos de campo de cristal inhiben el acoplamiento spin-orbita de manera efectiva y congelan gran parte del momento angular orbital. Además, poseen fenómenos de Magnetismo deslocalizado o itinerante en muchos materiales (aunque en el modelo de campo molecular se supone un momento magnético neto localizado en cada átomo), mientras que los momentos magnéticos en los iones de tierras raras se encuentran localizados, al no solapar de manera significativa los orbitales 4f con los restantes iones. Estas características complementarias que originan fuerte anisotropía magnética intrínseca de las tierras raras, y altos valores de la

temperatura de orden magnético de los metales de transición, han conducido de forma inmediata a la introducción combinada de ambos tipos de elementos en diferentes compuestos. De esta manera, han sido obtenidos materiales con novedosas propiedades magnéticas. Un ejemplo muy significativo lo constituyen los imanes permanentes SmCo_5 y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [12].

1.2. Óxidos RXO_4 ($\text{X} = \text{V}, \text{P}, \text{As}$)

Una vez descubiertos los diferentes elementos de tierras raras surgió un interés creciente por la búsqueda de minerales que contuvieran a dichos elementos, y por el estudio de sus estructuras cristalinas, inicialmente determinadas mediante difracción de rayos X. Un ejemplo muy ilustrativo de este hecho lo constituye el mineral “xenotime” (YPO_4), para el cual la evidencia experimental indicaba que su tipo estructural coincidía con el del zircón ZrSiO_4 , aunque presentaba semejanzas con el rutilo (TiO_2) y la casiterita (SnO_2). Determinadas sus características estructurales inequívocamente, se pudo predecir los posibles cationes que podían dar lugar a compuestos con el mismo tipo estructural, siempre que la suma de los estados de oxidación de ambos cationes fuera igual a ocho. Entre dichos cationes se citaron: Th^{4+} , R^{3+} , Tl^{3+} , Ca^{2+} , Be^{2+} , Cr^{6+} , Se^{6+} ,...[13]. Poco después además, se prepararon los compuestos YVO_4 e YAsO_4 , determinándose su estructura cristalina, que coincidió igualmente con el tipo estructural zircón [14, 15]. Estos resultados abrieron un gran abanico de posibilidades de compuestos que podían ser isoestructurales con el mineral zircón, muchos de los cuales podían contener en su estructura diferentes iones de tierras raras.

Una segunda vía en la búsqueda de nuevos compuestos con elementos de tierras raras se abrió con el estudio del mineral monazita $(\text{La}_{4/9}\text{Ce}_{4/9}\text{Y}_{1/9})\text{PO}_4$, cuyo tipo estructural coincidía con el del mineral hutonita ThSiO_4 [16]. El hecho de contener simultáneamente varios iones de tierras raras, motivó el empleo de diversos métodos de síntesis que permitiera preparar los correspondientes fosfatos con cada uno de dichos iones por separado. Los primeros resultados satisfactorios se obtuvieron mediante la síntesis en medio acuoso, utilizada previamente en la preparación de los compuestos BiPO_4 y BiAsO_4 [17]. Sorprendentemente, el hecho de utilizar un medio acuoso de reacción generó compuestos de simetría hexagonal y de fórmula $\text{RPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, los cuales daban lugar mediante calentamiento a las fases que poseían el tipo estructural monazita [18, 19].

El estudio de los óxidos RXO_4 ($R =$ tierra rara, $X = V, P, As$) podemos situarlo en la zona de intersección entre la investigación de compuestos que contienen iones de tierras raras en su composición, y la investigación dentro del campo de materiales que presentan propiedades magnéticas muy interesantes. Estos óxidos forman parte de un gran grupo de compuestos de fórmula general ABO_4 , en donde existe una relativamente elevada cantidad de cationes cuyas combinaciones oxigenadas pueden ser representadas por dicha fórmula composicional (Tabla 1.1). Dentro de este amplio grupo, existe una variedad de tipos estructurales, dependiendo en primera instancia de las relaciones de radios iónicos R_A/R_O y R_B/R_O . Incluso algunos compuestos presentan fenómenos de dimorfismo como, por ejemplo, los niobatos y tantalatos de tierras raras ($RNbO_4$ y $RTaO_4$) de simetría monoclinica a bajas temperaturas y tetragonal por encima de 773 K [20]. Existe igualmente un subgrupo significativo de derivados en los cuales el catión A^{m+} presenta un índice de coordinación ocho o nueve, mientras que el catión B^{n+} se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno en su primera esfera de coordinación. En el subgrupo encontramos los óxidos RXO_4 con estructura tipo zircón o monazita.

Tabla 1.1. Posibles combinaciones de iones que pueden originar a compuestos de estequiometría ABO_4 .

m:n	A^{m+}	B^{n+}	Ejemplos
4:4	$Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Pb^{4+}, R^{4+}$	Si^{4+}	$ThSiO_4, USiO_4, ZrSiO_4, \dots$
5:3	$R^{3+}, B^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Pu^{3+}$	$V^{5+}, P^{5+}, As^{5+}, Cr^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$	$RVO_4, CrVO_4, PuPO_4, \dots$
6:2	$Be^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$	$Cr^{6+}, Se^{6+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Mn^{6+}$	$CaCrO_4, SrCrO_4, PbMoO_4, \dots$
7:1	IO_4^-, Re^{7+}	Na^+, K^+, Rb^+, Ag^+	$NaIO_4, KIO_4, AgReO_4, \dots$

De manera que, tomando como base los minerales YPO_4 y $(La_{4/9}Ce_{4/9}Y_{1/9})PO_4$ es posible realizar sustituciones isovalentes de Y^{3+} por los diferentes iones trivalentes de tierras raras y Bi^{3+} , mientras que el P^{5+} puede ser sustituido a su vez por V^{5+} y As^{5+} , generándose una amplia familia

de compuestos con la estequiometría RXO_4 . El tipo estructural de cada uno de los compuestos constituyentes de dicha familia en condiciones normales de presión y temperatura dependerá en cada caso de las relaciones R_R/R_O y R_X/R_O [21, 22]. En la Figura 1.1a aparecen recogidos los tipos estructurales correspondientes a estos óxidos RXO_4 . Se observa claramente que la estructura tipo monazita se encuentra favorecida para iones R^{3+} de menor número atómico e iones X^{5+} de menor radio iónico. Por el contrario, el tipo estructural zircón es más estable para iones R^{3+} de menor radio iónico e iones X^{5+} de mayor tamaño. La zona de intersección de ambos tipos estructurales se encuentra caracterizada por compuestos que presentan el fenómeno de dimorfismo, presentando uno u otro tipo estructural dependiendo de las condiciones de síntesis. Este es el caso del $TbPO_4$ de estructura zircón cuando se prepara a 1673 K, mientras que a menor temperatura de síntesis (1273 K) aparece el polimorfo monazita [22]. Una situación similar tiene lugar en los vanadatos $LaVO_4$ [23] y $CeVO_4$ [24]. En la serie de los arseniatos, el hipotético compuesto dimórfico sería el “ $PmAsO_4$ ”, no preparado hasta la fecha debido a la radioactividad del prometio. También es necesario destacar los fosfatos hexagonales $RPO_4 \cdot 0.5H_2O$ ($R = La-Gd$), así como las fases monoclinicas $RPO_4 \cdot 2H_2O$ ($R = Dy-Lu, Y$), éstas últimas isoestructurales con el $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. El calentamiento a aproximadamente 473 K de estos derivados hidratados produce la pérdida de las moléculas de agua, dando lugar a las estructuras tipo monazita y zircón respectivamente [19, 25, 26]. Esta fenomenología estructural dependiente de los radios iónicos de los dos cationes presentes en la estructura también se pone en evidencia en el $ThSiO_4$ dimórfico, mientras que el $USiO_4$ únicamente aparece con el tipo estructural zircón [27].

En la Figura 1a se han incluido además las estructuras de los compuestos oxigenados de bismuto ($BiXO_4$), debido a que el ión Bi^{3+} presenta un radio iónico similar a los de los iones de tierras raras trivalentes. De hecho, el $BiAsO_4$ presenta la estructura tipo monazita o scheelita dependiendo del tiempo utilizado para su precipitación a partir una disolución acuosa de $Bi(AsO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y Na_2HAsO_4 [28]. Por su parte, la forma natural del $BiVO_4$ posee simetría ortorrómbica, mientras que su preparación en el laboratorio da lugar a una fase monoclinica y a otra fase de tipo estructural zircón [29]. Mientras $BiPO_4$ presenta una variedad de tipos estructurales, ya que cristaliza con simetría hexagonal ($BiPO_4 \cdot 0.5H_2O$), monazita o monoclinica de alta temperatura, dependiendo de pH, temperatura y tiempo de reacción [30].

La familia de compuestos RXO_4 constituye, a su vez, un instrumento adecuado para establecer relaciones estructurales entre los polimorfos en condiciones normales de presión y

temperatura, y los generados mediante la aplicación de presión externa. En especial, los compuestos cercanos a la zona límite entre dos tipos estructurales son buenos candidatos para la observación experimental de transiciones estructurales a alta presión, principalmente si dichas transiciones resultan ser de carácter irreversible. Como resultado de la aplicación de 80 kbares de presión a 773 K, los vanadatos y arseniatos RXO_4 ($X = V, As$, y $R = Pr-Lu$) transitan a una estructura tipo scheelita, observándose así transiciones de tipo monazita→scheelita y zircón→scheelita, las cuales llevan consigo un aumento de densidad de 6% y 11% respectivamente (ver Figura 1.1b). Sin embargo, en ningún caso se aprecia transiciones de tipo zircón→monazita, a pesar de suponer un incremento de densidad de un 5% aproximadamente [20]. En la transición zircón→scheelita, una disminución de la temperatura de reacción requiere una mayor presión para inducir la transformación. A temperatura ambiente, los valores de presión requeridos para inducir la aparición de la estructura tipo scheelita son 66, 65 y 85 kbares para los compuestos $TbVO_4$, $DyVO_4$ y YVO_4 , respectivamente [31, 32]. Durante la transición se conserva el índice de coordinación de los dos cationes presentes en la estructura, produciéndose cambios en distancias y ángulos de enlace de sus correspondientes poliedros de coordinación. Es posible que a mayores valores de la presión aplicada tenga lugar una segunda transición a polimorfos de simetrías menores, ya que en algunos compuestos de estructura scheelita a presión ambiente se han descrito transformaciones a tipos estructurales de simetría monoclinica, tales como a fergusonita, a wolframita o al tipo estructural del $HgMoO_4$ [33-35].

En cuanto a sus características estructurales a bajas temperaturas, cabe destacar que los compuestos RXO_4 ($R = Tb, Dy, Tm$, y $X = V, As$) presentan distorsiones estructurales que producen fases de simetría ortorrómbica. Tanto la temperatura por debajo de la cual aparecen estas distorsiones como el grupo espacial de baja temperatura, depende de la configuración electrónica y del correspondiente diagrama de niveles de energía del ión de tierra rara presente en la estructura. De hecho, parece existir un fuerte acoplamiento entre la estructura electrónica de dicho ión y los modos de vibración de la red, dando lugar a fenómenos de tipo Jahn-Teller. Los iones mencionados anteriormente presentan dobletes o cuadrupletes como estados fundamentales de campo de cristal, cuya degeneración disminuye en la fase ortorrómbica. Además, se han observado dominios cristalográficos cuando el compuesto posee dicha simetría ortorrómbica, y la transición parece ser inhibida mediante la aplicación de un campo magnético suficientemente elevado a lo largo del eje c cristalográfico [36-41].

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, algunos de estos óxidos RXO_4 presentan orden magnético a temperaturas inferiores a 4.2 K. Se trata de compuestos cuya transición magnética ha sido ampliamente estudiada desde el punto de vista experimental por diversas técnicas, además de haberse hecho un esfuerzo teórico importante para calcular las integrales de intercambio correspondientes, así como para simular los diagramas de niveles del campo del cristal de los iones de tierras raras presentes en la estructura y la anisotropía intrínseca asociada al estado fundamental resultante. Cabe destacar que estos compuestos resultan muy útiles para el estudio de la competencia entre la anisotropía intrínseca de los iones R^{3+} y la correspondiente a las interacciones magnéticas. Como ejemplo de la variedad de comportamientos magnéticos que se pueden presentar en estos óxidos, se puede mencionar que el $GdVO_4$ se ordena antiferromagnéticamente a 2.495 K a lo largo del eje c y sus interacciones magnéticas pueden ser descritas con un modelo de Heisenberg [42], mientras que el $DyVO_4$ presenta también orden antiferromagnético con una temperatura de Néel de 3 K, pero los momentos magnéticos ordenados se encuentran situados en el plano ab y sus interacciones magnéticas corresponden a un modelo de Ising [43-44]. Por el contrario, los momentos magnéticos alineados antiferromagnéticamente por debajo de 2.437(5) K se encuentran alineados a lo largo del eje c cristalográfico en el $DyPO_4$, estando las interacciones bien descritas por un modelo de Ising [45-46].

A este interés en cuanto a sus propiedades magnéticas de los compuestos RXO_4 , se suma el hecho de que gracias a sus propiedades ópticas estos óxidos mixtos pueden aplicarse como materiales luminiscentes y en láseres de estado sólido. Un ejemplo significativo lo constituye el empleo del $Eu^{3+}:YVO_4$ como componente emisor en el rojo en los tubos de rayos catódicos de los televisores en color [47]. Esto ha promovido el diseño de métodos de crecimiento de monocristales de alta calidad para sus aplicaciones ópticas [48], y el estudio experimental y teórico detallado de sus niveles energéticos [49]. Además de la características cátodoluminiscentes del ión Eu^{3+} en dicha matriz, se encuentra descrita en la bibliografía la fotoluminiscencia de los grupos vanadatos [50].

En la actualidad, aparte de continuar profundizando en las características estructurales y en las propiedades físicas de los óxidos RXO_4 , existe un interés creciente en la optimización de nuevos métodos de síntesis de dichos compuestos que permitan el control del tamaño y morfología de las partículas obtenidas. Dentro de esta búsqueda, grandes esfuerzos se empiezan a

focalizar en la obtención de estas partículas en el rango de los nanómetros, y en el posterior estudio de las propiedades físicas resultantes con el objetivo de su inmediata aplicación en las tecnologías existentes. En este sentido cabe destacar, por ejemplo, la preparación de nanopartículas monodispersas de DyPO_4 que dan lugar a fenómenos de relajación superparamagnética del vector de Néel procedente del número significativamente elevado de momentos magnéticos sin cancelar en la superficie de las partículas [51]. Otro ejemplo relevante lo constituye la obtención de nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ mediante el empleo de geles de poli(acrilamida), que permite la síntesis de nanopartículas homogéneas de tamaño medio de 20 nm a menores temperaturas sin pérdida de sus características luminiscentes [52]. Por último mencionar la reciente preparación de nanotubos de los vanadatos de tierras raras (RVO_4) mediante síntesis hidrotermal a la temperatura de 253 K, lo que proporciona esperanzas de encontrar nuevas propiedades físicas en estas nanoestructuras en una dimensión [53].

1.3. Motivación y esquema del trabajo

La introducción del ión Cr^{5+} en la estructura de los compuestos de RXO_4 supone un paso adelante para estudiar el efecto que este hecho produce en la complejidad de las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de dichos óxidos. La formación de del ión Cr^{5+} durante el proceso de reducción del Cr^{6+} fue confirmada mediante experimentos de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Aunque desde entonces se han descrito un número relativamente elevado de compuestos de coordinación que contienen Cr^{5+} [54], algunos de los cuales de relevancia en sistemas bioquímicos, el número de ellos en Estado Sólido es significativamente menor. Entre ellos cabe destacar el Li_3CrO_4 [55], los $\text{M}_3\text{CrO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) [56] y los M_3CrO_8 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) [57].

La sustitución de los iones X^{5+} ($\text{X} = \text{V}, \text{P}, \text{As}$) por Cr^{5+} es posible debido a los valores próximos de sus radios iónicos [58]. Los tipos estructurales de los óxidos RCrO_4 en condiciones normales de presión y temperatura aparecen recogidos en la Figura 1.1a. Mientras que el LaCrO_4 presenta el tipo estructural monazita [59, 60], los restantes RCrO_4 ($\text{R} = \text{Nd-Lu}, \text{Y}$) cristalizan con la estructura tipo zircón [61]. En la familia de los cromatos de tierras raras, el PrCrO_4 es el único derivado que presenta fenómeno de dismorfismo entre ambos tipos estructurales [62, 63]. El

“CeCrO₄” no ha sido descrito hasta la fecha, probablemente a la inestabilidad del Ce³⁺ frente al Ce⁴⁺. Tampoco han sido preparados los compuestos ScCrO₄ y BiCrO₄.

La inestabilidad del ión Cr⁵⁺ frente a los estados de oxidación más estables del cromo, es decir Cr³⁺ y Cr⁶⁺, dificulta en gran medida la preparación de los óxidos RCrO₄, no siendo posible su obtención mediante los métodos utilizados en los RXO₄ (X = V, P, As). El proceso de síntesis empleado en este trabajo para la obtención de las muestras en polvo de los cromatos de tierras raras se describe posteriormente en el Capítulo 2 de esta memoria. El ión Cr⁵⁺ presenta un electrón desapareado en su estructura electrónica (S = 1/2). Esto indica que dentro de la estructura cristalina de los compuestos RCrO₄ sintetizados existen dos iones con electrones desapareados, el correspondiente Cr⁵⁺ y el ión trivalente de tierras raras R³⁺, excepto cuando R = La, Y, Lu. Este hecho es indicativo de que las características estructurales y magnéticas son en este caso incluso mucho más complejas que las descritas en el apartado anterior para los RXO₄ (X = V, P, As). Dicha complejidad requerirá el uso combinado de diferentes técnicas físicas que proporcionen información complementaria para la adecuada caracterización estructural de los óxidos RCrO₄, y permitan obtener igualmente un conocimiento profundo de sus propiedades magnéticas a bajas temperaturas. Un breve resumen de cada una de las técnicas utilizadas en la caracterización de estos óxidos, precedido del por qué ha sido necesario su empleo, aparece también recogido en el Capítulo 2.

Por otra parte y como bien es sabido, uno de los términos del Hamiltoniano electrónico tiene en cuenta los efectos del campo del cristal, y éste puede ser considerado como una perturbación de las funciones de onda del ión libre en el caso de las tierras raras. Dicha perturbación produce una disminución parcial de la degeneración de los estados energéticos del ión R³⁺, afectando así al momento angular orbital de los electrones y, como consecuencia de ello, disminuyendo el momento magnético electrónico. Además, los efectos del campo del cristal son el origen de la anisotropía magnética intrínseca de los estos iones. El formalismo empleado en la descripción de dichos efectos en los iones R³⁺ se encuentra detallado en el Capítulo 3.

El orden en el estudio de los diferentes compuestos dentro de la familia de los cromatos de tierras raras, tanto desde el punto de vista estructural como magnético, se ha basado en las propiedades electrónicas de los iones R³⁺ presentes en la estructura. El Capítulo 4 contiene los resultados experimentales obtenidos para el LaCrO₄, único compuesto preparado con estructura tipo monazita. A continuación, se recoge la caracterización estructural y magnética de los

restantes óxidos RCrO_4 , los cuales presentan el tipo estructural zircón (incluido el PrCrO_4 tipo zircón, asilado en este trabajo como fase única). Sus propiedades físicas dependen únicamente de la configuración electrónica de los diferentes iones presentes en la estructura. Los siguientes Capítulos siguen la evolución lógica adoptada en el estudio de sus propiedades magnéticas, yendo desde los compuestos con una única subred magnética hasta los que presentan interacciones magnéticas $\text{R}^{3+}\text{-Cr}^{5+}$. Así, en el Capítulo 5 se describen las fases YCrO_4 y LuCrO_4 , en las cuales las propiedades magnéticas provienen únicamente de la subred de Cr^{5+} . Posteriormente, en el Capítulo 6 se recogen los resultados obtenidos en el GdCrO_4 . El estudio de este compuesto es el paso previo para el estudio de los restantes RCrO_4 , ya que el estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ del ión Gd^{3+} tiene simetría esférica y por tanto es un ión isótropo. En los restantes óxidos por el contrario, los diferentes iones R^{3+} si poseen anisotropía magnética intrínseca, la cual va a contribuir a justificar las propiedades magnéticas que presentan dichos compuestos. El Capítulo 7 describe los resultados obtenidos por diversas técnicas en los restantes RCrO_4 . El YbCrO_4 parece constituir un caso singular, al encontrarse en el punto de encuentro de comportamientos ferro- y antiferromagnético, por lo que sus características estructurales y magnéticas aparecen por separado en el Capítulo 8. Por último, toda la información obtenida en el estudio de las propiedades magnéticas de esta familia de compuestos sirve de base para poder analizar la variación de la estructura de dominios magnéticos tanto con la temperatura como con el campo magnético aplicado en YCrO_4 , ErCrO_4 , TmCrO_4 e YbCrO_4 , información que se comenta en detalle en el Capítulo 9. Finalmente, el Capítulo 10 contiene las conclusiones de este trabajo, y las posibles vías de estudio dentro de este campo para seguir avanzando en la comprensión de las propiedades estructurales y magnéticas de la familia de compuestos RCrO_4 .

(a)

X \ R	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Bi
P					-													
As					-													
Cr		-			-												-	-
V					-													

(b)

X \ R	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
P					-												
As					-												
V					-												

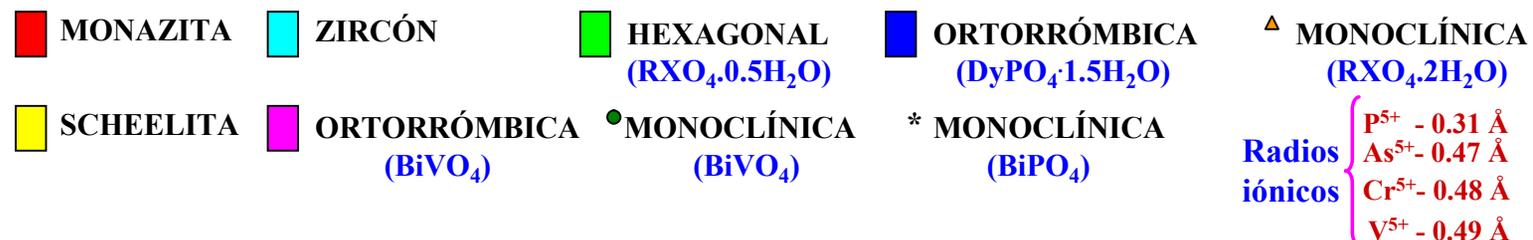


Figura 1.1. Tipos estructurales presentes en los óxidos RXO₄ (X = V, P, As, Cr) en condiciones de (a) presión atmosférica y temperatura ambiente (b) 80 kbares y 773 K.

1.4. Bibliografía

- [1] Q. Xu, L. M. Brown, *Am. J. Phys.* 55(1) (1988) 23
- [2] S. Chikazumi, “Physics of Ferromagnetism”, Oxford University Press, 1997
- [3] S. J. Blundell, “Magnetism in Condensed Matter”, Oxford Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, 2001
- [4] J. Chadwick, *Proc. R. Soc. A* 136 (1932) 692
- [5] C. Hammond, “The Basics of Crystallography and Diffraction”, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2001
- [6] M. R. Ibarra, *Europhysics News* 34(6) (2003) 209
- [7] L. Niinisto, en “Rare Earths”, editores: R. Sáez-Puche y P. Caro, Editorial Complutense 1998, p. 25
- [8] F. Szabadvary, en “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, editors: K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, vol. 11, Elsevier, Amsterdam 1988, p. 33
- [9] P. Porcher, en “Rare Earths”, editores: R. Sáez-Puche y P. Caro, Editorial Complutense, Madrid 1998, p. 43
- [10] J. H. van Vleck, “The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities”, Oxford University Press, Londres 1965
- [11] K. N. Taylor, M. I. Darby, “Physics of Rare Earth Solids”, Chapman and Hall Ltd., London, 1972
- [12] I. V. Mitchell, “Nd-Fe Permanent Magnets, their present and future applications”, Elsevier Appl. Science publish., Londres 1985
- [13] L. Vegard, *Philos. Mag.* 4(22) (1927) 511
- [14] E. Broch, *Z. Phys. Chem.* 20B (1932) 345
- [15] M. Strada, G. Schwendimann, *Gazz. Chim. Italiana* 64 (1934) 662
- [16] W. Parrish, *Amer. Min.* 24 (1936) 651
- [17] M. A. de Schuelten, *Bull. Soc. Chim., Paris*, 29 (1903) 723
- [18] R. C. L. Mooney, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 1003
- [19] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* 3 (1950) 337
- [20] V. S. Stubican, R. Roy, *Z. Kristallogr.* 119 (1963) 90

- [21] M. K. Carron, M. E. Mrose, K. J. Murata, *Amer. Min.* 43 (1958) 985
- [22] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 323 (1963) 44
- [23] R. C. Ropp, B. Carroll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1153
- [24] M. Yoshimura, T. Sata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 42 (1969) 3195
- [25] Y. Hikichi, K. Hukuo, J. Shiokawa, *Nippon Kagaku Kaishi* 11 (1977) 1634
- [26] H. Assaudi, A. Ennaciri, *Spectrochim. Acta* A53 (1997) 895
- [27] H. R. Hoekstra, L. H. Fuchs, *Science* 123 (1956) 105
- [28] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* 1 (1948) 163
- [29] J. D. Bierlein, A. W. Sleight, *Solid State Commun.* 16(1) (1975) 69
- [30] R. C. L. Mooney-Slater, *Z. Kristallogr.* 117 (1962) 371
- [31] S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr., *J. Phys. Chem. Solids* 50(8) (1989) 769
- [32] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 64109
- [33] A. Jayaraman, B. Batlogg, L. G. van Uiter, *Phys. Rev. B* 28(8) (1983) 4774
- [34] A. Jayaraman, B. Batlogg, L. G. van Uiter, *Phys. Rev. B* 31(8) (1985) 5423
- [35] A. Grzechnik, W. A. Crichton, M. Hanfland, S. van Smaalen, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 7261
- [36] G. A. Gehring, K. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 1
- [37] P. Morin, Z. Kazei, *Phys. Rev. B* 55 (14) (1997) 8887
- [38] B. Bleany, J. Z. Pfeffer, M. R. Wells, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 7469
- [39] Y. Hirano, N. Wakabayashi, C. K. Loong, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 14423
- [40] P. J. Becker, G. A. Gehring, R. Ghosh, M. Steiner, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (1981) 1945
- [41] K. Kirschbaum, A. Martin, D. A. Parrish, A. A. Pinkerton, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 4483
- [42] M. J. Metcalfe, H. M. Rosenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1972) 459
- [43] A. H. Cooke, C. J. Ellis, K. A. Gehring, M. J. M. Leask, D. M. Martin, B. M. Wanklyn, M. R. Wells, R. L. White, *Solid State Commun.* 8 (1970) 689
- [44] G. Will, W. Schafer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 (1971) 811
- [45] G. T. Rado, *Phys. Rev. Lett.* 23(12) (1969) 644
- [46] J. H. Colwell, B. W. Mangum, D. D. Thornton, J. C. Wright, H. W. Moos, *Phys. Rev. Lett.* 23(21) (1969) 1245

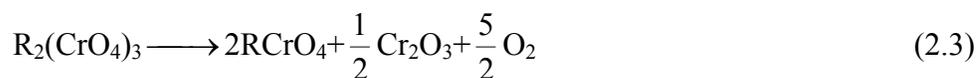
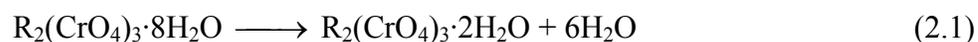
- [47] A. K. Levine, F. C. Palilla, *Appl. Phys. Letters* 5 (1964) 118
- [48] J. J. Rubin, L. G. van Uitert, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2920
- [49] C. Breher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* 155(2) (1967) 178
- [50] M. A. Aia, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* 114(4) (1967) 367
- [51] T. G. Sorop, M. Evangelisti, M. Haase, L. J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mat.* 272-276 (2004) 1573
- [52] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2649
- [53] W. Fan, W. Zhao, L. You, X. Song, W. Zhang, H. Yu, S. Sun, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4399
- [54] M. Mitewa, P. R. Bontchev, *Coord. Chem. Rev.* 61 (1985) 241
- [55] M. A. K. L. Dissanayake, S. García-Martín, R. Sáez-Puche, H. H. Sumathipala, A. R. West, *J. Mater. Chem.* 4(8) (1994) 1307
- [56] B. Cage, W. Geyer, K. A. Abboud, N. S. Dalal, *Chem. Mater.* 13 (2001) 871
- [57] B. Cage, N. S. Dalal, *Chem. Mater.* 13 (2001) 880
- [58] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*25 (1969) 925
- [59] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 1
- [60] S. G. Manca, E. J. Baran, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 102
- [61] G. Buisson, F. Bertaut, J. Mareschal, *C. R. Acad. Sc. Paris* 259 (1964) 411
- [62] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 15
- [63] S. G. Manca, E. J. Baran, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 923

Capítulo 2

Método de síntesis y técnicas experimentales

2.1 Preparación de muestras

La primera evidencia experimental de la existencia de cromatos de tierras raras con estequiometría RCrO_4 procede del estudio del proceso de la descomposición térmica de compuestos del tipo $\text{R}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$, y el cromo se encuentra en estado de oxidación 6+ [1, 2]. Dicho proceso engloba un conjunto de etapas intermedias:



La temperatura a la cual tiene lugar cada una de las reacciones anteriores depende de la atmósfera empleada durante la etapa de descomposición térmica (bien en presencia de O_2 , N_2 o en vacío), así como de la velocidad de calentamiento utilizada. No obstante, el proceso global en todos los casos se encuentra concluido a temperaturas inferiores a 1073 K. Esta primera observación experimental pone de manifiesto la riqueza de estados de oxidación que puede adoptar el cromo,

ya que durante la descomposición del $R_2(CrO_4)_3 \cdot 8H_2O$ el Cr^{6+} se reduce progresivamente a Cr^{5+} (en $RCrO_4$) y finalmente a Cr^{3+} (en $RCrO_3$ y Cr_2O_3).

Como ya anteriormente hemos mencionado, la posible sustitución de Cr^{5+} en la posición de los iones X^{5+} de los óxidos de tierras raras de fórmula RXO_4 abre un nuevo campo de posibilidades a la hora de estudiar sus características estructurales y magnéticas, y es ese estudio el que constituye el objetivo de este trabajo de investigación. Ocurre, sin embargo, que la inestabilidad del Cr^{5+} frente a los otros dos estados de oxidación mencionados dificulta en gran medida la utilización de los métodos “convencionales” de preparación de compuestos dentro de la Química del Estado Sólido. Por lo tanto, durante este trabajo ha sido necesaria la optimización de un método de síntesis que permitiera la obtención de todos los miembros de la familia de óxidos $RCrO_4$. El método finalmente utilizado se ha basado en el uso de los correspondientes nitratos de tierra rara y cromo como precursores. Para ello, se han pesado dichos nitratos en las cantidades estequiométricas, y se ha procedido a su mezcla en un mortero de ágata, transfiriéndose posteriormente la mezcla resultante a una navecilla de porcelana,, que como se ha comprobado resulta ser inerte tanto a los reactivos empleados como al producto finalmente obtenido. Esta navecilla con la mezcla inicial de los reactivos se ha introducido en un horno tubular. Se requiere además el paso de una corriente de oxígeno, cuyo caudal se regula mediante un manoreductor, y el flujo de oxígeno se comprueba mediante dos frascos lavadores situados a la salida del horno tubular. El tratamiento térmico efectuado consta de las siguientes etapas: 30 min. a 433 K, 30 min. a 473 K y 24 h. a una temperatura comprendida entre 773 y 853 K. La reacción que describe el proceso de síntesis es la siguiente:



En el nitrato de partida, el cromo está en estado de oxidación 3+, luego para poder obtener y estabilizar el ión Cr^{5+} en el producto final ha sido necesario emplear la corriente de oxígeno. Por otro lado, cabe destacar que la temperatura final de síntesis depende del ión de tierra rara presente en el compuesto $RCrO_4$ finalmente obtenido. Además, en algunos casos ha sido necesaria una molienda adicional y un segundo calentamiento de la mezcla de reacción entre 773 y 853 K, con el fin de eliminar la presencia de posibles restos de los óxidos de los reactivos iniciales. Es necesario mencionar que la utilización de temperaturas inferiores a 433 K para tiempos de reacción cortos, no

conduce a la obtención de los compuestos RCrO_4 en cantidades apreciables. De hecho, se obtiene una mezcla de los correspondientes óxidos de tierra rara y cromo de forma mayoritaria. Por el contrario, si se realiza la síntesis a temperaturas superiores a 853 K, se produce la descomposición inmediata de los óxidos RCrO_4 , dando lugar al compuesto RCrO_3 de estructura tipo perovskita, según la reacción [3, 4]:



Este proceso de descomposición tiene lugar incluso en presencia de la corriente de oxígeno. En él, se produce la reducción del Cr^{5+} al Cr^{3+} , junto con un aumento en el índice de coordinación tanto del ión R^{3+} (de ocho o nueve, según que el RCrO_4 cristalice en la estructura tipo zircón o monazita, a doce) como del Cr^{5+} (de coordinación tetraédrica en el RCrO_4 a octaédrica en el RCrO_3).

Por lo tanto, resulta imprescindible llevar a cabo la preparación de las muestras de RCrO_4 en un intervalo de temperaturas comprendido entre 773 y 853 K. Para ello, es importante tener en cuenta que los nitratos de partida, durante las dos etapas iniciales del proceso de síntesis, funden y se descomponen a bajas temperaturas. Este hecho indica que la reacción tiene lugar en realidad en el fundido, lo que permite reducir de forma significativa la temperatura final de síntesis. Todas las muestras de los óxidos RCrO_4 , obtenidas en forma de polvo policristalino, presentan un color verde. No ha sido posible sin embargo la preparación de los compuestos “ CeCrO_4 ”, “ ScCrO_4 ” y “ BiCrO_4 ”. En el caso del “ CeCrO_4 ”, la causa parece estar en la inestabilidad del Ce^{3+} frente al Ce^{4+} , así como en la incompatibilidad de los iones Ce^{3+} e Cr^{5+} en un mismo compuesto. Por el contrario, si se encuentran descritos en la bibliografía los compuestos CeXO_4 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$) [5].

En conclusión, ensayando los diferentes tipos de síntesis usados en la preparación de nuevos materiales dentro de la Química del Estado Sólido, se ha ideado un mismo método para la obtención de todos los cromatos sintetizados. Es de destacar que en todos estos materiales se ha conseguido aislar el tipo estructural zircón, a excepción del LaCrO_4 que presenta una estructura cristalina diferente, que resulta ser isoestructural con el mineral monazita [1]. Ambos tipos estructurales zircón y monazita no obstante se encuentran relacionados entre sí, como se describirá en Capítulos posteriores. El empleo del mismo método de síntesis es posible gracias a que los diferentes iones de tierras raras poseen características químicas equivalentes. Por su parte, la interpretación de las

diferencias en las propiedades magnéticas de estos óxidos RCrO_4 será en función solamente de las características físicas de los iones presentes en su estructura cristalina.

El PrCrO_4 constituye un caso a tratar de forma especial, ya que presenta el fenómeno de dimorfismo [2, 6]. Durante este trabajo, se han realizado esfuerzos significativos para aislar ambos polimorfos (zircón o monazita) utilizando diferentes condiciones de síntesis. En este sentido, cabe mencionar que el calentamiento de la mezcla de nitratos de partida siguiendo el proceso de síntesis descrito anteriormente, conduce a una mezcla final de ambos polimorfos, en una proporción que depende tanto de la temperatura como del tiempo de reacción. La mayor proporción de fase monazita (50 %) ha sido obtenida al calentar durante 48 h a 833 K, mientras que se obtiene aproximadamente un 70 % del polimorfo zircón si el tratamiento se lleva a cabo a 853 K. Sin embargo, hay que resaltar que ha sido posible la obtención del PrCrO_4 con estructura tipo zircón con un elevado grado de pureza, cuando el calentamiento final se ha llevado a cabo a 853 K durante 24 h, y posteriormente se ha procedido a realizar un temple o “quenching” al aire. Estos resultados indican que la fase zircón es el polimorfo estable a alta temperatura, y que se transforma parcialmente durante el enfriamiento lento final de la muestra. De esta forma, la proporción obtenida de ambas fases va a depender también de la velocidad de enfriamiento utilizada. En este sentido, cabe destacar el fenómeno de polimorfismo descrito en la bibliografía para el TbPO_4 . En este compuesto, se puede obtener el polimorfo zircón como fase única a 1673 K mediante reacción en estado sólido de los correspondientes reactivos iniciales, mientras que el polimorfo monazita se obtiene a una temperatura de 1273 K. A temperaturas intermedias, la síntesis da lugar a mezclas de ambas fases [5]. Por lo tanto, se puede decir que el polimorfo zircón resulta ser estable a altas temperaturas de síntesis, mientras que la proporción del polimorfo monazita aumenta al disminuir la temperatura de síntesis, hasta que en algunos casos es posible su obtención como fase pura. Comparando el fenómeno de dimorfismo existente en los óxidos TbPO_4 y PrCrO_4 se puede concluir que el éxito del aislamiento de ambos polimorfos en el TbPO_4 se debe a la posibilidad de variar la temperatura de síntesis en un rango relativamente amplio de temperaturas (entre 1273 y 1673 K). Por el contrario, la inestabilidad del ión Cr^{5+} y la consiguiente descomposición térmica del PrCrO_4 a temperaturas superiores a 853 K, conducen a un intervalo de temperaturas relativamente estrecho (entre 773 y 853 K) en el cual se pueda variar la temperatura de síntesis con el fin de obtener los dos polimorfos del PrCrO_4 como fases puras.

Estas dificultades han requerido la búsqueda de un nuevo método de síntesis para poder obtener el polimorfo monazita del PrCrO_4 . Durante este trabajo, se ha escogido la Técnica de Altas Presiones, la cual resulta adecuada para la obtención de fases más compactas. De hecho, la transición de zircón a monazita supone un aumento de densidad del 5% aproximadamente [7]. Además, el índice de coordinación del ión Pr^{3+} aumenta de ocho a nueve, mientras que el Cr^{5+} permanece en coordinación tetraédrica. También cabe destacar que esta técnica de síntesis resulta adecuada para la obtención de nuevas fases cristalinas en los miembros de una familia de compuestos que se encuentren próximos al punto de transición de un tipo estructural a otro. Este es el caso del PrCrO_4 dentro de la familia de óxidos RCrO_4 . Además, resulta necesario que la cinética del proceso inverso sea desfavorable, lo cual permitiría tener la fase de alta presión de forma metaestable en condiciones normales de presión y temperatura.

Para la realización de este tipo de experimentos, se ha introducido una cantidad de 300 mg aproximadamente de PrCrO_4 con estructura tipo zircón (obtenido previamente según el proceso de síntesis descrito anteriormente), en una cápsula de oro. El equipo empleado corresponde a una prensa “belt” (disponible en el Laboratorio Complutense de Altas Presiones), en la cual la muestra se calienta mediante un horno de grafito, mientras que la presión se aplica externamente mediante dos pistones [8, 9]. El empleo de pirofilita entre ambos pistones y la muestra permite que la presión sea transmitida de forma homogénea, además de actuar como aislante térmico y eléctrico. Se han llevado a cabo diferentes experimentos, con el fin de optimizar las diferentes variables de síntesis: presión, temperatura y tiempo de reacción. Resulta necesario asimismo tener en cuenta el posible proceso de descomposición del PrCrO_4 (zircón) a PrCrO_3 (perovskita), según el esquema de reacción 2.6. Teniendo en cuenta esto, según el Principio de Le Chatelier, la aplicación de presión externa al sistema dificultaría en gran medida dicho proceso. Por otro lado, la formación de PrCrO_3 a partir del PrCrO_4 implica un aumento en el índice de coordinación tanto del Cr^{5+} como del Pr^{3+} . En consecuencia, ha resultado de suma importancia llegar a un compromiso en lo referente a las condiciones experimentales de síntesis para obtener el PrCrO_4 (monazita), en lugar del PrCrO_3 o una mezcla de ambos compuestos. Los mejores resultados se han obtenido a una temperatura de 823 K con una presión de 20 kbar. En la Figura 2.1 se recoge de forma esquemática los diferentes métodos de síntesis utilizados en la obtención de ambos polimorfos del PrCrO_4 .

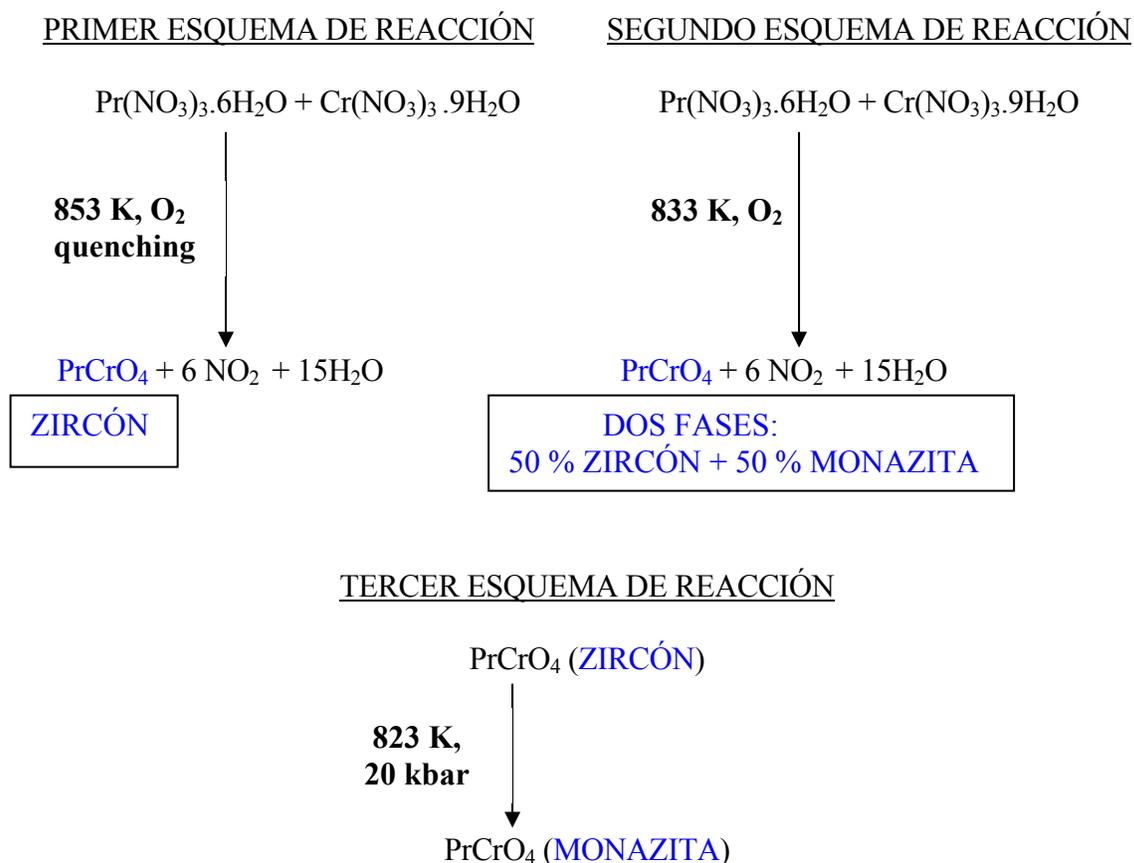


Figura 2.1. Esquema de reacción de los experimentos realizados en la síntesis de los polimorfos del PrCrO_4 .

Conviene pues resaltar que si bien existe una gran variedad de posibles métodos de síntesis para preparar los compuestos RXO_4 ($X = \text{P}, \text{As}, \text{V}$), debido a la estabilidad de los iones $\text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}$ y As^{5+} . Por el contrario, el ión Cr^{5+} resulta inestable en relación con sus otros posibles estados de oxidación. Esto ha requerido la puesta a punto del método de síntesis específico descrito anteriormente. Como ejemplo, cabe mencionar que los óxidos RVO_4 se pueden preparar mediante el método cerámico a temperaturas comprendidas entre 973 y 1273 K mediante reacción de los óxidos R_2O_3 y V_2O_5 (o algún tipo de precursor). Además, resultan estables al menos hasta una temperatura de 1873 K [10]. Por el contrario, los compuestos RCrO_4 deben ser preparados entre 773 y 853 K, y a mayores temperaturas sufren la descomposición térmica descrita anteriormente. Como ejemplos ilustrativos de la amplia variedad de posibilidades para la obtención de los óxidos RXO_4 en forma de polvo policristalino, se citan a continuación algunos métodos de síntesis:

- Precipitación a partir de una disolución acuosa: mediante la adición de una disolución de nitrato de tierra rara a otra de Na_2HXO_4 ($X = \text{P}, \text{As}$) o de NH_4VO_3 . En este caso, se puede variar tanto la temperatura como el tiempo de reacción y la acidez del medio, lo cual puede conducir a la obtención de diferentes polimorfos dentro de un mismo compuesto [11-14]
- Reacción en estado sólido: en este caso, es posible emplear una gran gama de reactivos de partida como fuente de los iones R^{3+} (tales como, R_2O_3 , nitratos, oxalatos, cloruros,...) o de X^{5+} (por ejemplo, V_2O_5 o NH_4VO_3) [15-17]. Se requieren temperaturas de reacción sensiblemente superiores a las correspondientes al caso anterior
- Oxidación: tal es el caso, por ejemplo, de la obtención de CeVO_4 a partir de CeVO_3 [18]
- Empleo de geles de poliacrilamida: utilizado recientemente en la preparación de nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ [19]
- Síntesis hidrotermal: por ejemplo, en la preparación de ScPO_4 a partir de Sc_2O_3 y ácido fosfórico[20] o, recientemente, en la obtención de nanotubos de los vanadatos de tierras raras [21]

Por otro lado, hay que resaltar que no se dispone hasta la fecha de ningún método de síntesis para la obtención de monocristales de RCrO_4 , probablemente debido a su inestabilidad térmica a temperaturas superiores a 853 K. Por el contrario, existen descritos en la bibliografía un gran número de métodos de crecimiento de cristales de los compuestos RXO_4 , entre los cuales cabe destacar por su uso extendido el método Czochralski [22, 23] o el empleo de diferentes tipos de fundentes ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$, V_2O_5 , NaVO_3 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$,...) [24-29].

2.2. Técnicas experimentales

2.2.1. Introducción

La medida de cualquier propiedad física se basa en la interacción del material a estudiar con un estímulo procedente del instrumento utilizado. Esta interacción puede ser vía contacto directo (medida de la dispersión de rayos X o neutrones por la muestra, etc.), a través de la aplicación de una fuerza o campo externo a la muestra (tal como la presencia de un campo magnético externo para la medida de la susceptibilidad magnética del material), o mediante algún tipo de radiación que actúa como transmisor de la información (como los rayos gamma o positrones). Estas diferencias proporcionan puntos de vista adicionales de la propiedad física que está estudiando. De hecho, la combinación de varias técnicas permite obtener información complementaria, lo que da lugar a una visión mucho más completa de los distintos fenómenos presentes en el material.

Este trabajo, se ha centrado en intentar comprender de la forma más exacta y completa posible las propiedades magnéticas a bajas temperatura de los óxidos RCrO_4 . Se dispone en la actualidad de una amplia gama de posibles técnicas experimentales para estudiar los fenómenos magnéticos en Estado Sólido, cada una de los cuales genera información de la muestra a diferentes niveles (macroscópico o microscópico). La interpretación conjunta de toda la información obtenida puede no ser un proceso inmediato, pero el éxito final conduce a un conocimiento extenso y muy valioso de las propiedades magnéticas del material estudiado. En este trabajo, se han empleado algunas de estas técnicas de forma complementaria. La utilización de algunas de ellas era promovida por los resultados que se iban obteniendo a partir de las otras. En algunos casos, sólo eran aplicables a algunos de los miembros de la familia de compuestos RCrO_4 , o en otros casos, el estudio de algunos de estos derivados permitía obtener un conocimiento global de las propiedades magnéticas a lo largo de toda la familia de cromatos de tierras raras.

Debido a las diferentes características de las técnicas empleadas en este trabajo, ha resultado conveniente llevar a cabo su clasificación en función del tipo de información que proporcionan. En la Figura 2.2 se recoge una clasificación de las diferentes técnicas empleadas en el estudio de las propiedades magnéticas de los óxidos RCrO_4 , en función del tipo de información

que proporcionan, bien a nivel macroscópico o microscópico. Esta clasificación no es completa, ya que existen muchas otras técnicas que no han sido utilizadas en este trabajo, pero que quizás su empleo en un futuro puede ser de gran utilidad para comprender mejor las propiedades magnéticas de los óxidos RCrO_4 . Entre ellas cabría mencionar la Espectroscopia Óptica o la Resonancia de Spin Electrónico. Una discusión de posibles experimentos futuros se recoge en el Capítulo de Conclusiones, una vez descritos e interpretados los resultados obtenidos durante este trabajo. Es importante mencionar además que ha sido necesario un estudio previo detallado de las características estructurales de estos óxidos en función de la temperatura. Para ello, se han realizado experimentos de difracción de rayos X a temperatura ambiente, y de neutrones entre temperatura ambiente y 2 K.

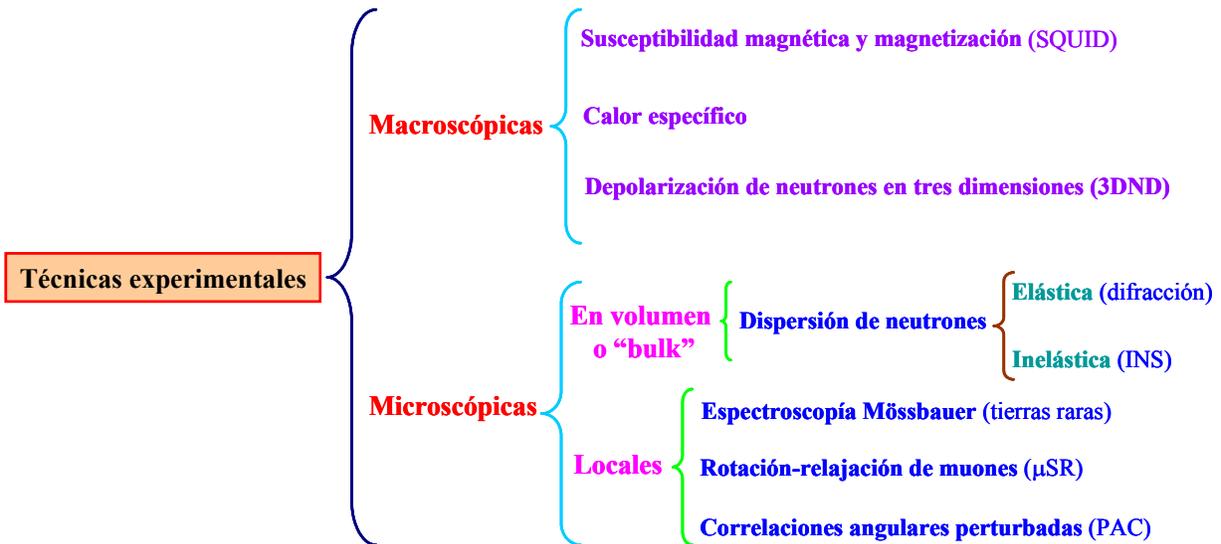


Figura 2.2. Clasificación de las técnicas físicas empleadas en el estudio de las propiedades magnéticas de los óxidos RCrO_4 , en función del tipo de información que proporcionan.

En el caso de técnicas macroscópicas, se mide el comportamiento de toda la muestra con independencia de sus diferentes orígenes a nivel atómico. Entre ellas se encuentran la medida de la Susceptibilidad magnética y Magnetización mediante un magnetómetro SQUID (se cuantifica la respuesta de la muestra a la aplicación de un campo magnético externo), el Calor específico (se

determina la cantidad de calor necesaria para aumentar en un grado la temperatura de una unidad de masa de muestra) y la Depolarización de neutrones (el efecto de depolarización del haz de neutrones proporciona información sobre la estructura de dominios magnéticos). Por el contrario, en el nivel microscópico se observa la respuesta de determinados tipos de átomos de forma selectiva. Este tipo de información, a su vez, puede ser de tipo local o “en volumen”. Esta subclasificación se debe a que determinadas técnicas físicas únicamente son sensibles al entorno local de los átomos seleccionados (como la Espectroscopia Mössbauer o la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas) o, en el caso de la Rotación-relajación de Muones, al campo magnético local presente en las posiciones de los muones. Por su parte, el haz de neutrones sin polarizar interactúa con los núcleos de todos átomos de la muestra, así como con sus momentos magnéticos electrónicos (en el caso de no ser nulos). En ambos casos, existe una probabilidad finita de que tenga lugar transferencia de momento y/o energía entre los neutrones incidentes y la muestra de estudio. Estos efectos originan las técnicas de Difracción y de Dispersión inelástica de neutrones, respectivamente. La utilización de ambas técnicas en el estudio de las propiedades magnéticas permite determinar la estructura magnética correspondiente al estado fundamental y las posibles excitaciones a estados magnéticos de mayor energía. Además, la Dispersión inelástica de neutrones resulta de gran utilidad para determinar los niveles de energía de los diferentes átomos de la muestra.

En los sucesivos apartados de este Capítulo, se describirán brevemente los fundamentos básicos de cada una de las técnicas empleadas en este trabajo. La secuencia de su exposición coincide con el orden lógico empleado en el estudio de los diferentes compuestos RCrO_4 . En primer lugar, se describen las técnicas de Difracción de rayos X y Dispersión de neutrones, que han permitido obtener información sobre la estructura cristalina de estos materiales, y la dependencia de la estructura, bien sea cristalina o magnética, con la temperatura. En el caso de la Dispersión de neutrones, se menciona la interacción tanto elástica como inelástica de tipo nuclear y magnético. La interacción elástica magnética conduce a la determinación de las estructuras magnéticas a baja temperatura, mientras que la dispersión inelástica ha sido usada en este trabajo para la obtención de los niveles de energía electrónicos debidos a efectos del campo del cristal. A continuación, se indica brevemente el concepto de susceptibilidad magnética y magnetización. Su medida en función de la temperatura ha servido también para poder planificar los experimentos que se han realizado de difracción de neutrones a baja temperatura. Toda esta información

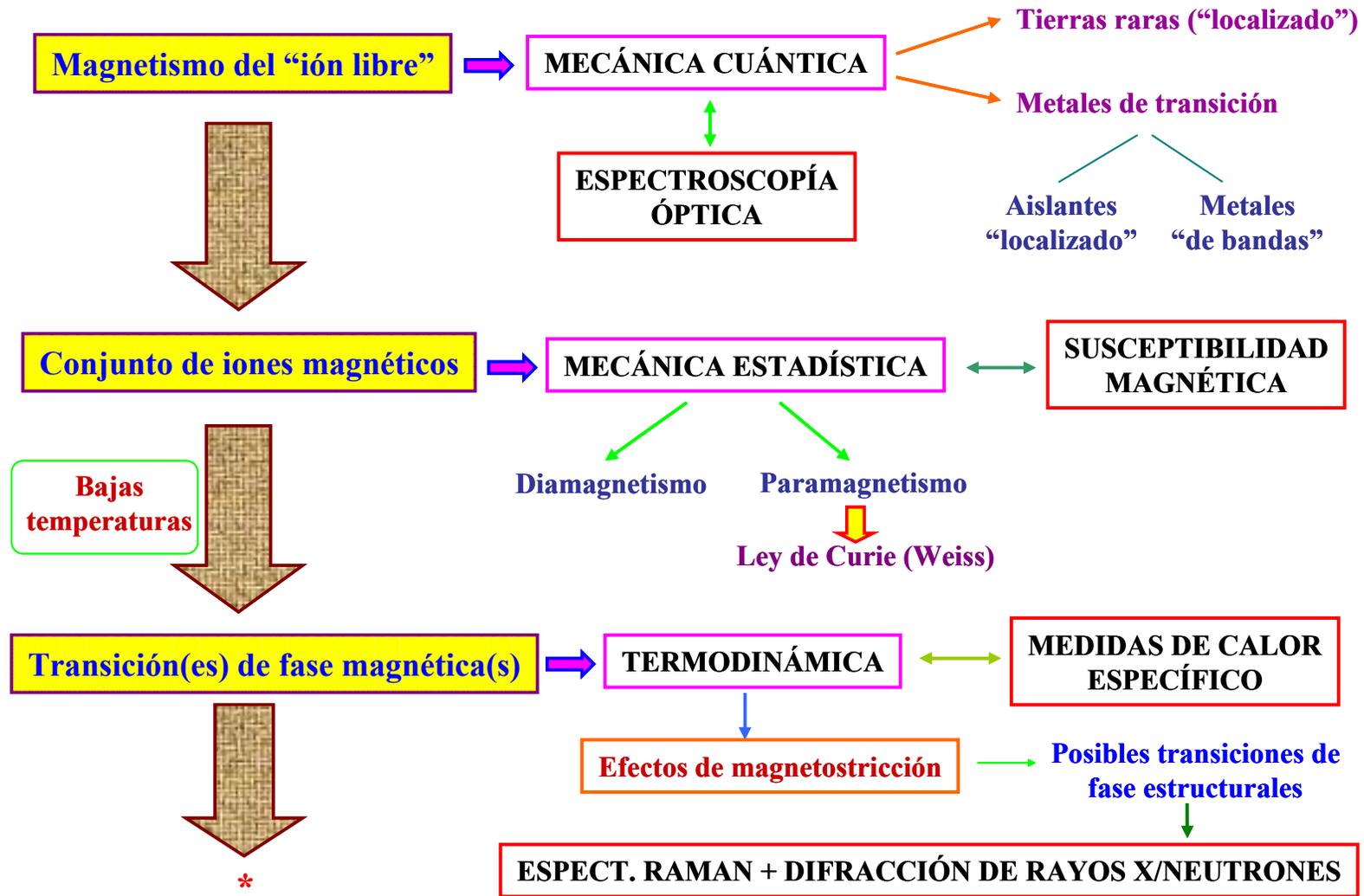
resultante ha constituido la base para llevar a cabo los experimentos, mediante las técnicas microscópicas locales anteriormente mencionadas, en algunos de los óxidos RCrO_4 . Finalmente, se explicarán los fundamentos básicos de la Depolarización de neutrones. Esta técnica ha sido utilizada en un estudio comparativo de cómo varía la estructura de dominios magnéticos, a temperaturas inferiores a la temperatura de orden magnético, en función tanto de la temperatura como del campo magnético aplicado.

La Figura 2.3 recoge, de forma esquemática, algunos conceptos básicos propios de los fenómenos magnéticos, junto con las diversas ramas de la Física en las que se basan, así como posibles técnicas físicas adecuadas para el estudio de dichos fenómenos en unos compuestos determinados. Las propiedades magnéticas en Estado Sólido están basadas en un fenómeno cooperativo de un gran número de momentos magnéticos de origen electrónico (los momentos nucleares son mucho más débiles, por lo que su influencia sólo resulta significativa a muy bajas temperaturas). Dentro del magnetismo del ión libre, cabe diferenciar entre tierras raras (electrones 4f localizados) y metales de transición. En estos últimos, el magnetismo puede ser de tipo “localizado” o “de bandas”, según que el compuesto en que se encuentre el ión posea carácter aislante o metálico. Los niveles de energía electrónicos propios del ión libre pueden ser determinados experimentalmente mediante Espectroscopía Óptica. Cuando los iones magnéticos se sitúan en el sólido, sufren el efecto del campo del cristal procedente de los iones vecinos más próximos en la red cristalina. El comportamiento de un conjunto de iones magnéticos puede ser estudiado mediante la Mecánica Estadística y, desde el punto de vista experimental, empleando la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. En el estado paramagnético, los momentos magnéticos interaccionan entre sí, pero la agitación térmica impide cualquier tipo de orden magnético resultante. De hecho, pueden aparecer interacciones magnéticas a corto alcance que, a menor temperatura, originen un orden magnético determinado. Una determinada transición magnética puede traer consigo fenómenos de magnetostricción e, incluso, conducir a posibles distorsiones estructurales.

Para la correcta descripción de la estructura magnética generada es necesario indicar el vector de propagación k , que relaciona la celda unidad magnética con la cristalográfica (conmensurable o inconmensurable), su dimensionalidad, el signo del acoplamiento magnético de los diferentes momentos ordenados, así como su orientación relativa con respecto a los ejes cristalográficos. Las interacciones magnéticas pueden ser directas, de (super)intercambio,

dipolares o estar promovidas por los electrones de conducción (interacciones denominadas “RKKY”). El signo y la magnitud relativa de las diferentes interacciones magnéticas existentes en el compuesto de estudio determinan el estado fundamental magnético, así como las posibles excitaciones a estados superiores en energía (magnones). De hecho, es posible elaborar un diagrama de fase magnético en función de los posibles vectores k y de las integrales de intercambio compatibles con la topología de la estructura cristalina. Por otro lado, la orientación de los momentos magnéticos depende de las diferentes contribuciones a la anisotropía magneto-cristalina: la procedente de las interacciones magnéticas, y la anisotropía intrínseca correspondiente a los iones magnéticos presentes en la estructura. Esta última puede ser cuantificada experimentalmente mediante el empleo combinado de diferentes técnicas físicas (Espectroscopia Mössbauer, Resonancia de Spin Electrónico, Perturbaciones Angulares Correlacionadas, etc.). De hecho, los resultados proporcionados por algunas de estas técnicas, pueden ser empleados como valores iniciales para el análisis de los datos experimentales obtenidos a partir de las otras. Todos estos conceptos serán mencionados de manera sistemática durante la descripción de los resultados obtenidos en relación a las propiedades magnéticas de los óxidos RCrO_4 sintetizados.

CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE MAGNETISMO



(Continúa en la página siguiente)

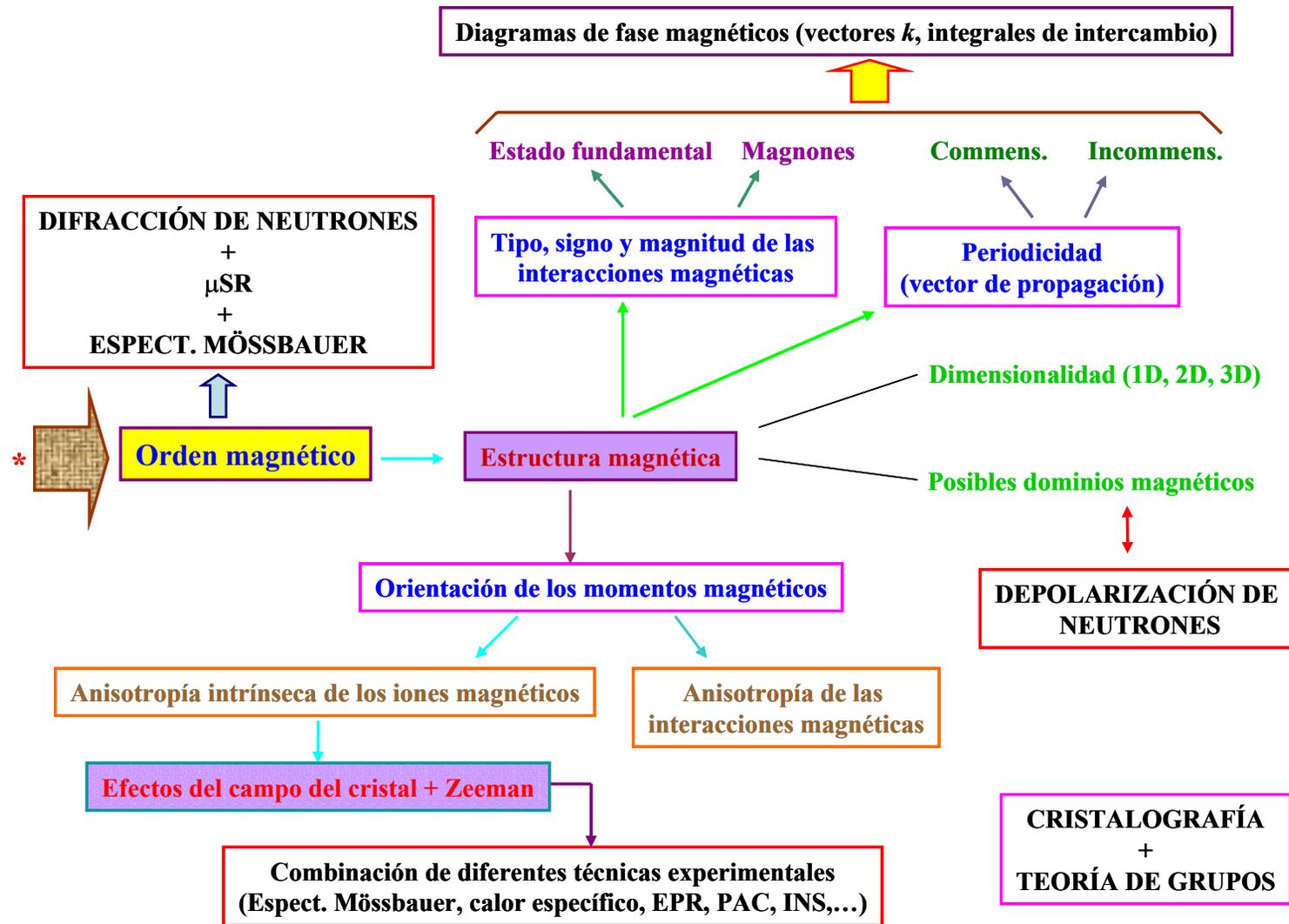


Figura 2.3. Conceptos básicos de los fenómenos de magnetismo, junto con las diversas ramas de la Física en las que se basan y posibles técnicas físicas adecuadas su estudio experimental.

2.2.2. Difracción de rayos X

Las muestras obtenidas han sido caracterizadas desde el punto de vista estructural mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo. Para ello, se ha empleado un difractómetro Siemens D500. En él, se pasa una corriente eléctrica de una intensidad de 30 mA por el filamento de wolframio (cátodo) del tubo de rayos X. Los electrones generados son acelerados a través de un potencial de 40 kV, que al incidir sobre un ánodo de cobre, le transfieren su energía cinética. La mayor parte de esta energía se invierte en producir calor en el ánodo, por lo que se requiere un sistema de refrigeración adicional. El resto de la energía da lugar a la producción de rayos X. El ánodo de cobre presenta, junto al espectro continuo de longitudes de onda, un espectro característico con máximos a los valores de 1.5406 Å, 1.5443 Å y 1.5322 Å para las líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} . En estos experimentos, se emplea un haz de rayos X monocromático de longitud de onda 1.5406 Å.

Cuando el haz de rayos X incide sobre una muestra, pueden tener lugar tres procesos tipo básicos. La probabilidad de que tenga lugar cada uno de ellos depende tanto de la longitud de onda del haz incidente como del tipo de átomos que constituyen la muestra, originando distintas técnicas físicas de rayos X. Estos procesos son [30]:

- Probabilidad de que la radiación atraviese la muestra sin cambio de energía. La medida de la atenuación de la radiación conduce a las técnicas de absorción de rayos X.
- El fotón de rayos X es absorbido por los átomos de la muestra (efecto fotoeléctrico). El estudio de los electrones emitidos y el posterior efecto de fluorescencia proporcionan información valiosa sobre la muestra.
- Parte de la radiación puede resultar dispersada por la muestra, con o sin intercambio de energía (elástica o inelástica, respectivamente).

La difracción de rayos X se basa en el fenómeno de dispersión elástica. Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra que presenta una ordenación periódica determinada de sus átomos, pueden tener lugar efectos de interferencia. En determinadas direcciones del espacio, dichos efectos de interferencia son de tipo constructivo (difracción). Para que una familia de

planos (hkl) de lugar a un proceso de interferencia constructiva, cuando sobre la muestra incide un haz de rayos X monocromático, se debe cumplir la condición de Bragg para la difracción:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.7)$$

en donde “ λ ” representa la longitud de onda del haz incidente, “ d_{hkl} ” el espaciado interatómico de una familia de planos (hkl), y “ θ ” el ángulo formado por el haz incidente y dicha familia de planos. Este ángulo también se corresponde con el formado por la familia de planos responsable de la difracción y el haz difractado. De esta forma, el haz difractado forma un ángulo de “ 2θ ” con el haz incidente. Experimentalmente, se mide la distribución espacial del haz de rayos X difractado por la muestra (la intensidad en función del ángulo “ 2θ ”). Debido a que cada compuesto presenta una estructura cristalina diferente, el conjunto de direcciones en el espacio en donde tiene lugar interferencia constructiva varía de un compuesto a otro. Por lo tanto, el diagrama de difracción resulta ser característico de cada compuesto.

En los experimentos de difracción de rayos X realizados en este trabajo, las muestras en polvo de los óxidos RCrO_4 se sitúan en un portamuestras de aluminio. Se trata de una geometría de reflexión o de Bragg-Brentano. Debido a que las diferentes partículas de la muestra se encuentran orientadas al azar unas con respecto a las otras (no se aprecia un efecto significativo de orientación preferente), éstas pueden cumplir la condición de Bragg para diferentes familias de planos (hkl). En general, la técnica de difracción de rayos X de polvo permite obtener la siguiente información sobre la estructura cristalina de la muestra:

- El diagrama de difracción inicialmente permite identificar las diferentes fases presentes en la muestra.
- La posición de los diferentes máximos de difracción indica la simetría de la celda unidad, pudiéndose por tanto determinar los valores de los parámetros reticulares.
- Mediante la asignación de índices de Miller a los máximos observados, se obtienen las extinciones sistemáticas características del grupo espacial en el cual cristaliza el compuesto en estudio.
- Las intensidades de los máximos contienen la información sobre las posiciones atómicas, los factores de ocupación y los factores de temperatura. Además, en el caso de muestras multifásicas, la intensidad relativa de los diferentes máximos de difracción permite determinar la

proporción en peso de cada fase. Para ello, la microabsorción de cada una de las fases debe ser similar. Si no es así, se debe cambiar la longitud de onda de la radiación incidente, o aplicar la denominada corrección de Brindley [31].

- La anchura de los diferentes máximos de difracción permite estimar el tamaño y forma de las micro-partículas, así como estudiar posibles tensiones internas en la muestra.

Inicialmente, el análisis de los datos de difracción en muestras policristalinas se realizaba de forma similar al caso de monocristales, es decir, comparando las intensidades experimentales “ I_{hkl} ” con las calculadas a partir del modelo propuesto. A finales de los años sesenta, H. M. Rietveld propone comparar las intensidades observadas con las calculadas para cada punto del diagrama de difracción “ y_i ” [32, 33]. Esta idea evita los posibles problemas existentes de solapamiento de máximos de difracción, y facilita la implementación del método de análisis en ordenadores. En este trabajo, tanto los datos de difracción de rayos X a temperatura ambiente, como los resultados obtenidos mediante experimentos de difracción de neutrones (descritos en el apartado siguiente de este Capítulo), han sido analizados mediante el programa Fullprof [34], que se basa en el método Rietveld. En este método, las intensidades calculadas “ $y_i(c)$ ” para cada punto del diagrama de difracción se obtienen mediante la expresión:

$$y_i(c) = y_i(b) + \sum_j S_j \sum_k m_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad (2.8)$$

en donde “ $y_i(b)$ ” es la contribución del fondo en ese punto del diagrama de difracción, “ S_j ” el factor de escala de la fase “ j ”, “ F_k ” el factor de la estructura de la reflexión “ k ” de multiplicidad “ m_k ”, “ $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ ” la función que describe la forma de la reflexión, “ $L_p(2\theta_i)$ ” el factor de polarización de Lorentz, y “ P_k ” incluye efectos de orientación preferencial, de absorción y de extinción. La función que se minimiza en el análisis mediante el método Rietveld es:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))^2 \quad (2.9)$$

donde el sumatorio se extiende a los “ i ” puntos que componen el diagrama de difracción, los cuales llevan asociado el factor de ponderación “ w_i ”. Más detalles sobre la difracción de rayos X

pueden encontrarse en la ref. [35], mientras que la ref. [36] se basa exclusivamente en el método Rietveld.

2.2.3. Dispersión de neutrones

Los experimentos consistentes en bombardear cuerpos formados por átomos ligeros, tales como berilio, con partículas alfa producidas por elementos radioactivos (como, por ejemplo, radio o polonio) condujeron a J. Chadwick al descubrimiento del neutrón en 1932 [37]. Sin embargo, la posible existencia de una partícula neutra ya había sido predicha por E. Rutherford unos años antes [38]. Su descubrimiento impulsó grandes avances científicos en los años siguientes. Por un lado, el neutrón al ser una de las partículas constituyentes de los núcleos atómicos, la idea de los núcleos constituidos por protones y neutrones permitió entender mejor las características nucleares, como por ejemplo el origen de la cuantificación de su momento angular y del momento magnético asociado. Por otro lado, los haces de neutrones resultan ser de gran utilidad en el estudio de la Materia Condensada. En este sentido cabe destacar que las características ondulatorias del neutrón fueron puestas de manifiesto mediante la observación experimental de fenómenos de difracción en 1936 lo cual, a su vez, constituía una nueva confirmación de la dualidad onda-corpúsculo propuesta por L. de Broglie. Un segundo hecho notable fue el descubrimiento de la fisión nuclear [39, 40]. Este proceso supone una importante fuente de neutrones y de energía, que encontró una aplicación práctica inmediata en los reactores nucleares. Hay que decir que el neutrón en sí mismo es muy interesante. Se trata de una partícula no elemental (constituida por tres quarks: dos “down” y uno “up”) de masa 1.675×10^{-27} Kg y carga neta cero [41]. Sorprendentemente, posee un momento magnético no nulo que equivale a $\mu_n = -1.913 \mu_N$, correspondiente a un valor del número cuántico de spin de $S = \frac{1}{2}$ [42]. Este momento magnético indica que el neutrón debe estar constituido por varias partículas elementales cargadas, de tal forma que exista una distribución de carga en su interior, aunque la carga neta del neutrón sea cero. Además como bien es sabido, el neutrón decae radiactivamente con un tiempo de vida media de aprox. 15 minutos [41, 43]. De hecho, en los procesos nucleares radiactivos de tipo beta es un neutrón del núcleo el que da lugar a un protón, un electrón y un neutrino. La existencia de esta última partícula tuvo que ser inicialmente supuesta para que se cumpliera la ley de conservación de la energía durante este proceso radiactivo [44].

La carga nula que posee el neutrón constituye la base para el estudio de distintas sustancias mediante la aplicación de haces de neutrones. Esta carga nula del neutrón hace que la interacción con la materia sea relativamente débil, mucho más débil que la debida a haces de electrones o rayos X. En consecuencia, el neutrón presenta un elevado poder de penetración, lo que permite estudiar las características de diversos materiales en todo su volumen o “bulk”, en lugar de hacerlo en la superficie. Además, este hecho hace posible que los experimentos puedan realizarse utilizando diferentes entornos de muestra, tales como criostatos, hornos, campos eléctricos o magnéticos, celdas de alta presión,... Otra consecuencia de gran importancia en el estudio de diversos materiales es la interacción nuclear característica que tiene lugar cuando los neutrones del haz incidente interaccionan con los átomos de la muestra de estudio. Este tipo de interacción contrasta con la interacción de tipo electrónico a que dan lugar los haces de rayos X, lo que implica que el haz de neutrones es capaz de diferenciar entre átomos de número atómico próximo, e incluso entre diferentes isótopos de un mismo elemento. Además, es sensible a átomos de número atómico bajo, tales como el hidrógeno o el oxígeno, los cuales poseen un número de electrones excesivamente pequeño para poder ser estudiados de forma adecuada mediante los haces de rayos X, especialmente si se encuentran simultáneamente átomos pesados en la muestra. La existencia de un momento magnético asociado al neutrón implica igualmente que tiene lugar una interacción adicional con los electrones desapareados de los átomos del material en estudio.

Existen además otras dos ventajas para el empleo de neutrones en el estudio de la Materia Condensada que están basadas en la dualidad onda-corpúsculo de los neutrones. Por un lado, la masa del neutrón da lugar a un valor de la longitud de onda que resulta ser del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en sólidos y líquidos. Por otro lado, la energía de los neutrones térmicos es del mismo de magnitud que muchos procesos elementales de excitación en muestras sólidas y líquidas. La conclusión de todas las características descritas de los neutrones es que éstos resultan muy adecuados para poder determinar experimentalmente la estructura cristalina de muchos materiales de interés, así como para poder estudiar el espectro de excitaciones fonónicas. Además, la interacción entre el momento magnético del neutrón y los correspondientes a los átomos del material de estudio permite determinar estructuras magnéticas de diversos materiales, junto con sus posibles ondas de spin asociadas a diversas temperaturas.

Unas de las características más importantes del haz de neutrones a tener en cuenta es su velocidad (v), la cual puede ser expresada también en función de la energía (E) o de la temperatura (T), de acuerdo con:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = k_B T \quad (2.10)$$

en donde “ m ” es la masa del neutrón, y “ k_B ” la constante de Boltzmann cuyo valor es de $1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K. Además, hay que tener en cuenta la longitud de onda de de Broglie asociada a su comportamiento ondulatorio que se encuentra relacionada con la velocidad según la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.11)$$

en donde “ h ” es la constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s). Si el haz de neutrones se encuentra caracterizado por el vector de velocidad \mathbf{v} , el momento lineal asociado \mathbf{p} equivale a:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.12)$$

En estas expresiones, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ y \mathbf{k} representa al vector de onda. Este vector \mathbf{k} es paralelo al vector de velocidad cuyo módulo, teniendo en cuenta las características ondulatorias de los neutrones, es de:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.13)$$

Si la longitud de onda se expresa en Ångströms, entonces “ k ” presentará unidades de Å^{-1} .

En la actualidad, los haces intensos de neutrones se producen mediante un proceso de fisión de átomos pesados como el ${}^{235}_{92}\text{U}$ en un reactor nuclear, o mediante fuentes de espalación. Los experimentos de neutrones de este trabajo han sido realizados en tres centros de investigación europeos que poseen un reactor nuclear: Laboratoire Léon-Brillouin “LLB” (Saclay, Francia), Institut Laue-Langevin “ILL” (Grenoble, Francia) y el Interfacultair Reactor

Institut “IRI” (Delft, Holanda). En ellos, se requiere disminuir de forma notable la energía del haz de neutrones producido por la fisión nuclear, de forma que resulte posteriormente útil en estudios de la Materia Condensada. Para ello, se utiliza un moderador constituido por elementos ligeros, ya que de esta forma se produce un mayor intercambio de energía con el haz de neutrones. Normalmente, la temperatura del moderador se encuentra entre 300 y 350 K, dando lugar a los denominados neutrones térmicos. Sin embargo, en algunos experimentos se requiere neutrones de energías mayores o menores que las correspondientes a los neutrones térmicos. Se trata de los denominados neutrones calientes o fríos, respectivamente. Para éstos, se utilizan moderadores a diferente temperatura. Normalmente, los moderadores empleados son grafito ($T \approx 2000$ K), agua pesada ($T \approx 320$ K) o deuterio líquido ($T \approx 30$ K). En la Tabla 2.1 se muestra el espectro de energías para las diferentes fuentes de neutrones. Hay que indicar que los límites entre las diferentes regiones energéticas no se encuentran perfectamente definidos. Además de resultar de gran importancia a la hora de realizar diferentes tipos de experimentos, la energía del haz de neutrones utilizado también influye de forma notable en la elección tanto del monocromador como del detector a utilizar. Un ejemplo claro de la necesidad de utilizar neutrones calientes en lugar de los térmicos lo constituye los experimentos de difracción de neutrones realizados durante este trabajo en las muestras de SmCrO_4 y GdCrO_4 , como se explicará en los Capítulos 6 y 7 de esta memoria.

Tabla 2.1. Espectro de energías de los diferentes tipos de fuentes de neutrones en un reactor nuclear. Los límites entre las diferentes regiones energéticas son aproximados.

Fuente	E/meV	T/K	$\lambda/\text{Å}$
fría	0.1-10	1-120	30-3
térmica	5-100	60-1000	4-1
caliente	100-500	1000-6000	1-0.4

Se considera un haz de neutrones colimado y monocromático de energía “E” y vector de onda \mathbf{k} . Al incidir sobre la muestra de estudio, existe la posibilidad de que tengan lugar un número significativo de fenómenos diferentes. Debido a su elevado poder de penetración, una parte importante de los neutrones incidentes serán transmitidos a través de la muestra, sin que

haya tenido lugar ningún efecto apreciable. Por otro lado, una fracción de los neutrones incidentes se verán sometidos a las fuerzas nucleares de elevada intensidad, pero de corto alcance (a distancias de 10^{-14} a 10^{-15} m), debidas a los núcleos atómicos de la muestra. En este caso, existe una probabilidad finita de que sean absorbidos por el núcleo con el cual interaccionan, dando lugar a un “núcleo compuesto”. A continuación, puede tener lugar la emisión de un fotón de rayos gamma, de partículas cargadas (electrones, protones o partículas alfa), de dos neutrones o, incluso producir la fisión del núcleo en concreto. Un número determinado de los neutrones del mismo modo serán dispersados por la muestra, lo cual puede ocurrir con o sin intercambio de energía (dispersión elástica o inelástica). La probabilidad de que tengan lugar uno de estos procesos se encuentra cuantificada por la correspondiente sección eficaz “ σ_i ”, cuyas unidades son los “barn” ($1b = 10^{-28} \text{ m}^2$). Dicha sección eficaz depende tanto del tipo de proceso a considerar como de cada isótopo nuclear. Además, varía de forma apreciable con la energía de los neutrones incidentes. Por ejemplo, la sección eficaz para la absorción resulta ser inversamente proporcional a la velocidad de los neutrones.

En este trabajo, nos hemos centrado en los fenómenos de dispersión del haz de neutrones con cada una de las muestras objeto de estudio. La Figura 2.4 muestra la geometría de un experimento típico de dispersión. Si se mide experimentalmente el número de neutrones por unidad de tiempo que son dispersados en un ángulo sólido “ $d\Omega$ ” y que presentan una energía comprendida entre “ E ” y “ $E+dE$ ”, se obtiene la sección eficaz diferencial parcial, definida por:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{I}{\Phi dE d\Omega} \quad (2.14)$$

siendo “ I ” el número de neutrones detectados por unidad de tiempo, y “ Φ ” el flujo del haz de neutrones incidente en la muestra.

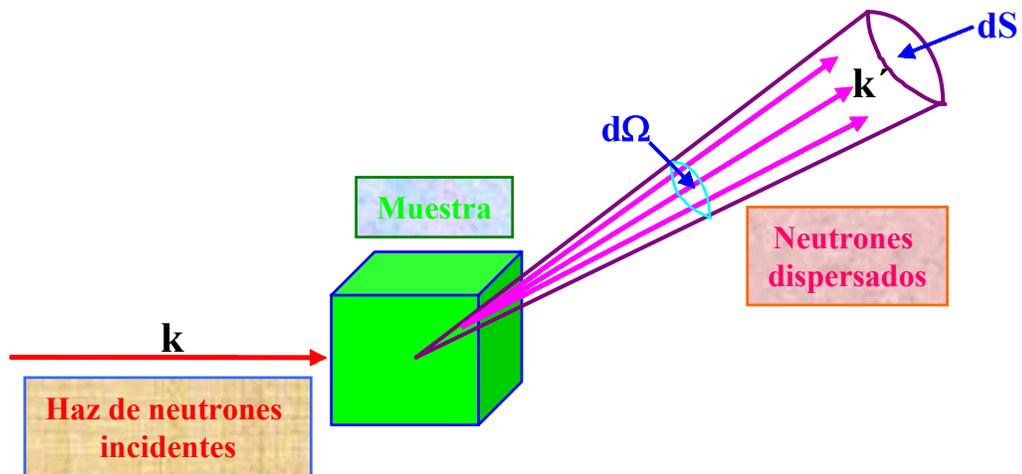


Figura 2.4. Geometría de un experimento de dispersión de neutrones.

Por el contrario, la detección del número de neutrones dispersados en un ángulo sólido “ $d\Omega$ ”, con independencia de su energía, conduce a la determinación de la sección eficaz diferencial, de acuerdo con:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^{\infty} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) dE = \frac{I}{\Phi d\Omega} \quad (2.15)$$

Por último, la fracción total de neutrones dispersados por la muestra a cualquier ángulo sólido, da lugar a la sección eficaz total para la dispersión:

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (2.16)$$

En el caso sencillo de un haz de neutrones incidente con un vector de onda \mathbf{k} a lo largo de la dirección z , que se encuentra representado mediante la función de onda:

$$\Psi_{\text{inc}} = \exp(ikz) \quad (2.17)$$

y que es dispersado por un núcleo fijo situado en el origen de coordenadas, la función de onda de los neutrones dispersados en el punto \mathbf{r} toma la forma:

$$\Psi_{\text{dis}} = -\frac{b}{r} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

donde “b” se conoce como la longitud de dispersión, que constituye una medida de la fortaleza de la interacción de los neutrones con un núcleo específico. Se trata de una magnitud compleja que, en algunos tipos de núcleos, puede presentar una variación acusada con la energía de los neutrones incidentes. Además, cuando el núcleo dispersor posee un spin “I” no nulo, la longitud de dispersión presenta dos valores, correspondientes a los estados de spin del sistema neutrón-núcleo “ $I + \frac{1}{2}$ ” e “ $I - \frac{1}{2}$ ”, respectivamente. En este caso sencillo, la sección eficaz diferencial de dispersión equivale a:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (2.19)$$

mientras que la sección eficaz total para la dispersión toma el valor de:

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (2.20)$$

En todo experimento de dispersión de un haz de neutrones por la muestra de estudio, se deben cumplir las leyes de conservación del momento lineal y de la energía. La transferencia de momento se expresa mediante la condición:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.21)$$

El vector \mathbf{Q} se denomina vector de dispersión. De hecho, la intensidad de los neutrones dispersados se suele expresar en función de la transferencia de momento con la muestra. De igual forma, la conservación de la energía se indica mediante:

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar}{2m_n}(k^2 - k'^2) \quad (2.22)$$

en donde “ m_n ” corresponde a la masa del neutrón, mientras que “ E_i ” y “ E_f ” representan la energía inicial y final del haz de neutrones. La Figura 2.5 muestra un diagrama esquemático del proceso de dispersión en el espacio recíproco. Cuando se cumple que $k = k'$, lo que equivale a $E_i = E_f$, se tiene el fenómeno de dispersión elástica. Esta proporciona información sobre la posición de los átomos, el tamaño y distribución de las inhomogeneidades en la muestra, o la configuración “estática” de los momentos magnéticos. La Figura 2.5a corresponde al caso en el que:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \boldsymbol{\tau} \quad (2.23)$$

en donde $\boldsymbol{\tau}$ es un vector de la red recíproca. Esta condición representa la dispersión elástica coherente, y equivale a la ley de Bragg formulada para la difracción (ecuación 2.7) La contribución coherente a la dispersión elástica es la responsable de los efectos de interferencia, es decir, da lugar a la variación de la intensidad detectada con el vector de dispersión \mathbf{Q} . Sin embargo, si el vector \mathbf{Q} no coincide con un vector de la red recíproca, se tiene la dispersión elástica incoherente.

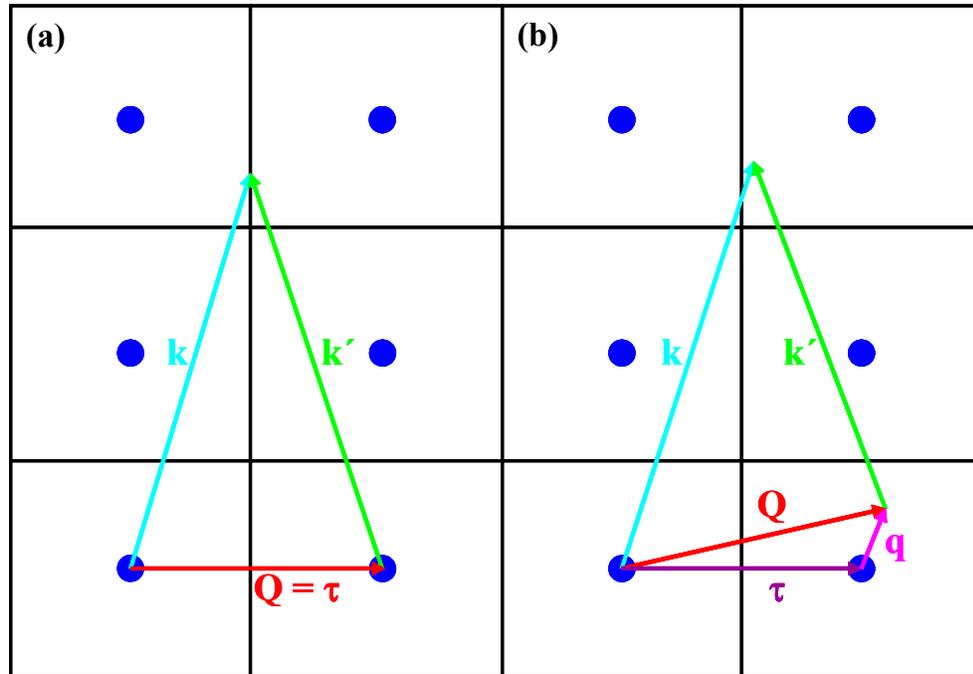


Figura 2.5. Representación esquemática en el espacio recíproco de la dispersión (a) elástica, y (b) inelástica. Las líneas indican las fronteras de la zona de Brillouin, mientras que los puntos corresponden a los centros de zona.

Por el contrario, cuando $k \neq k'$ tiene lugar una transferencia de energía entre el haz de neutrones dispersado y la muestra. Se trata del proceso de dispersión inelástica de neutrones. En este último caso, el vector de dispersión se puede descomponer en:

$$\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q} \quad (2.24)$$

siendo \mathbf{q} el vector de onda de la excitación elemental implicada en el proceso de dispersión inelástica. La transferencia de energía tiene lugar del haz de neutrones a la muestra (proceso Stokes) o viceversa (proceso anti-Stokes), dependiendo de si “ E_i ” resulta ser mayor o menor que “ E_f ”. La dispersión inelástica proporciona información acerca de las propiedades de la muestra que dependen del tiempo o de la frecuencia, tales como por ejemplo los fonones, las ondas de spin o las excitaciones de los niveles del campo del cristal de un ión de tierra rara.

El principal objetivo en un experimento de neutrones es la determinación de la probabilidad de que un neutrón que incide en la muestra con un vector de onda \mathbf{k} , sea dispersado con un vector de onda \mathbf{k}' . El punto inicial para obtener una expresión para las dos secciones eficaces diferenciales mencionadas anteriormente (ecuaciones 2.14 y 2.15) es la regla de Fermi, que indica la probabilidad correspondiente a la transición entre el estado inicial del sistema $|\mathbf{k},\lambda\rangle$ y el final $|\mathbf{k}',\lambda'\rangle$ por unidad de tiempo:

$$W(\mathbf{k},\lambda \longrightarrow \mathbf{k}',\lambda') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}',\lambda' | V | \mathbf{k},\lambda \rangle|^2 \rho_{\mathbf{k}'}(E_f) \quad (2.25)$$

donde $|\lambda\rangle$ y $|\lambda'\rangle$ representan el estado inicial y final de la muestra que dispersa el haz de neutrones, $\rho_{\mathbf{k}'}(E_f)$ es la densidad de estados correspondiente a los neutrones que llegan al detector en un ángulo sólido “ $d\Omega$ ” y con una energía entre “ E_f ” y “ E_f+dE ”, y “ V ” es el operador de interacción entre la muestra y los neutrones. Este operador depende del proceso de dispersión específico que tiene lugar, y es función de la posición \mathbf{r} del neutrón y de las posiciones de todos los átomos de la muestra. De esta forma, la sección eficaz diferencial se escribe como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\lambda \longrightarrow \lambda'} = \left(\frac{m_n}{2\pi \hbar} \right)^2 \frac{k'}{k} |\langle \mathbf{k}',\lambda' | V | \mathbf{k},\lambda \rangle|^2 \quad (2.26)$$

Para derivar la expresión de la sección eficaz diferencial parcial, es necesario introducir la ley de conservación de la energía a través de una función delta de Dirac. Además, se requiere promediar la ecuación anterior para todos los posibles estados iniciales $|\lambda\rangle$, los cuales se encuentran ocupados según la probabilidad “ p_λ ”, y considerar todos los posibles estados finales $|\lambda'\rangle$. Según esto se obtiene:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{m_n}{2\pi \hbar} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} |\langle \mathbf{k}',\lambda' | V | \mathbf{k},\lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda'} - E_{\lambda}) \quad (2.27)$$

Esta expresión constituye la base para la interpretación de cualquier experimento de dispersión de neutrones. Es válida cuando el sistema dispersor (la muestra) permanece en equilibrio térmico durante el proceso de dispersión. En ese caso, se tiene:

$$p_\lambda = \frac{e^{-\frac{E_\lambda}{k_B T}}}{Z} \quad (2.28)$$

donde “Z” es la función de partición. Resulta necesario introducir en las ecuaciones anteriores el operador de la interacción “V” para el tipo de proceso de dispersión que se esté estudiando. Cuando se trata de dispersión de tipo nuclear, el potencial de la interacción entre el neutrón y los núcleos de la muestra situados en las posiciones fijas “ \mathbf{R}_i ” puede aproximarse mediante el denominado pseudo-potencial de Fermi:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi \hbar^2}{m_n} \sum_i b_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \quad (2.29)$$

Esta aproximación resulta válida debido a que la longitud de onda del neutrón incidente es mucho más elevada que el tamaño de los núcleos dispersores. El parámetro “ b_i ” corresponde a la longitud de dispersión del núcleo “i” mencionada anteriormente.

Cuando el proceso de dispersión se debe a la interacción entre el momento magnético del neutrón y el campo magnético \mathbf{H} creado por los electrones desapareados de la muestra, el operador de la interacción magnética presenta la siguiente expresión:

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma_n \mu_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} \quad (2.30)$$

siendo $\gamma_n = -1.913$ la razón giromagnética del neutrón, $\mu_N = 5.051 \cdot 10^{-27}$ J/T el magnetón nuclear, y $\boldsymbol{\sigma}$ el operador de spin de Pauli. Un tratamiento detallado de la teoría sobre la que se basan los fenómenos de dispersión de neutrones puede encontrarse en las ref. [45-47].

Durante este trabajo, se han realizado experimentos de difracción de neutrones en la mayoría de los óxidos RCrO_4 , con el objeto de estudiar en detalle la evolución de su estructura cristalina con la temperatura, así como para determinar su estructura magnética a baja

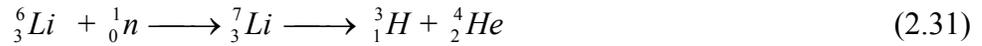
temperatura. En estos experimentos, se mide experimentalmente la distribución espacial del haz de neutrones, una vez ha sido transmitido por la muestra. En este caso, no se tiene en cuenta el posible intercambio de energía con la muestra de estudio. Para ello, como ya anteriormente se ha mencionado, se han utilizado diferentes difractómetros existentes en los centros de investigación europeos: Laboratoire Léon-Brillouin “LLB” (Saclay, Francia) [48], Institut Laue-Langevin “ILL” (Grenoble, Francia) [49]. En ellos se dispone de una fuente continua de neutrones producida por reacciones de fisión nuclear. Los detalles más importantes de los equipos empleados, junto con las muestras RCrO₄ medidas en cada uno de ellos durante este trabajo, se recogen en la Tabla 2.2. El haz de neutrones, una vez disminuida su energía de forma sustancial por efecto del moderador, incide sobre un monocromador. En todos los casos, se ha empleado un cristal monocromador como selector de la longitud de onda. La selección resulta posible debido a que la longitud de onda del haz de neutrones es de mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en el cristal monocromador. Para una misma familia de planos (hkl) del monocromador, el ángulo de difracción depende de la longitud de onda incidente. En la Tabla 2.2 se indican los monocromadores utilizados para la selección de la longitud de onda de interés en cada difractómetro.

Difractómetro	Centro de investigación	Monocromador	$\lambda(\text{Å})$ usada	Flujo en la muestra ($n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Tipo de detector	$\Delta 2\theta$ (°) barrido	Muestras RCrO ₄ medidas
D1B	ILL (Grenoble)	Grafito pirolítico (002)	2.52	6.5×10^6	³ He	80	La, Nd, Tb, Er, Tm, Lu, Y
D2B	ILL (Grenoble)	Ge (335)	1.5936	Modo de alta intensidad	³ He	160	Nd, Tb, Er, Tm, Yb
G42	LLB (Saclay)	Ge (004)	2.3433	5×10^5	³ He	168	La, Dy, Ho, Lu
7C2	LLB (Saclay)	Cu (111)	0.6946	$10^6 - 2 \times 10^7$	¹⁰ BF ₃	122	Sm, Gd

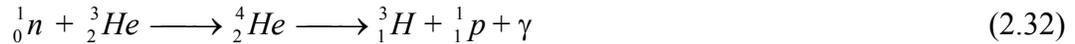
Tabla 2.2. Características principales de los equipos de difracción empleados, junto con las muestras RCrO₄ medidas en cada uno de ellos durante este trabajo.

Una vez el haz de neutrones ha interactuado con la muestra de estudio, los detectores disponibles permiten el conteo de los diferentes neutrones en función del ángulo de difracción. Para poder detectar los neutrones, hay que tener en cuenta que la ausencia de carga neta impide que sean medidos mediante las técnicas “convencionales” usadas en experimentos con partículas

alfa, beta, rayos X o electrones. De hecho, es necesario recurrir a las reacciones nucleares que tienen lugar entre los neutrones y los núcleos de determinadas sustancias. Este es el caso de los detectores basados en ${}^3_2\text{He}$, el cual se genera mediante la irradiación de ${}^6_3\text{Li}$ en un reactor nuclear, dando lugar al siguiente esquema de reacciones:



A continuación, el ${}^3_1\text{H}$ producido decae en ${}^3_2\text{He}$. Cuando los neutrones transmitidos por la muestra inciden en el detector de ${}^3_2\text{He}$, tiene lugar la siguiente reacción nuclear:



Los protones 1_1p generados de esta manera producen ionización en el gas del detector, y los electrones resultantes son recogidos en el ánodo, dando lugar a un pulso que es posteriormente amplificado.

También es posible usar detectores basados en BF_3 gas, enriquecido con ${}^{10}_5\text{B}$, lo que aumenta de manera significativa la eficacia del detector. En este caso, la reacción que tiene lugar es:



En este segundo caso, son las partículas alfa ${}^4_2\text{He}$ las que producen la ionización en el gas del detector [50].

Se han realizado también experimentos de dispersión inelástica de neutrones durante el estudio llevado a cabo en los óxidos RCrO_4 . En este caso, se han seleccionado los compuestos en los que $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$. El objetivo ha sido poder obtener información acerca del esquema de niveles de energía del campo del cristal en los iones Er^{3+} e Tm^{3+} constituyentes de estos óxidos (los efectos del campo del cristal se describen en el Capítulo siguiente de esta memoria). Estos experimentos se han llevado a cabo en el equipo denominado RKS (“Roterend Kristal

Spectrometer” o “Espectrómetro de Cristal Rotatorio”), situado en el Interfacultair Reactor Institut de Delft (Holanda), en donde existe un reactor nuclear de 2MW de potencia [51]. En la Figura 2.6 se muestran los componentes principales del RKS. En este equipo se utiliza la técnica de tiempo de vuelo para medir la velocidad de los neutrones. Debido a que se conoce con exactitud la distancia de la muestra a los detectores, la energía de los neutrones después de interactuar con la muestra puede ser determinada a partir del tiempo de llegada de los neutrones a dichos detectores.

Para realizar medidas de tiempo de vuelo, se requiere previamente un haz pulsado de neutrones de energía conocida. Para generar este tipo de haz, se dispone de un sistema compuesto por dos componentes de rotación o “choppers” y un cristal monocromador rotatorio. Este último puede ser de aluminio, cobre o grafito pirolítico. Los “choppers” son discos de un material absorbente de neutrones, que poseen una pequeña rendija. La fase entre ambos es tal que únicamente los neutrones cuya energía se encuentra dentro de un pequeño intervalo logran pasar a través de los dos “choppers” y alcanzar el cristal monocromador que rota a la misma frecuencia que los dos “choppers”. Únicamente los neutrones con una energía dentro de un intervalo muy estrecho son reflejados por el cristal. Los dos “choppers” iniciales permiten eliminar posibles reflexiones de orden elevado en el cristal.

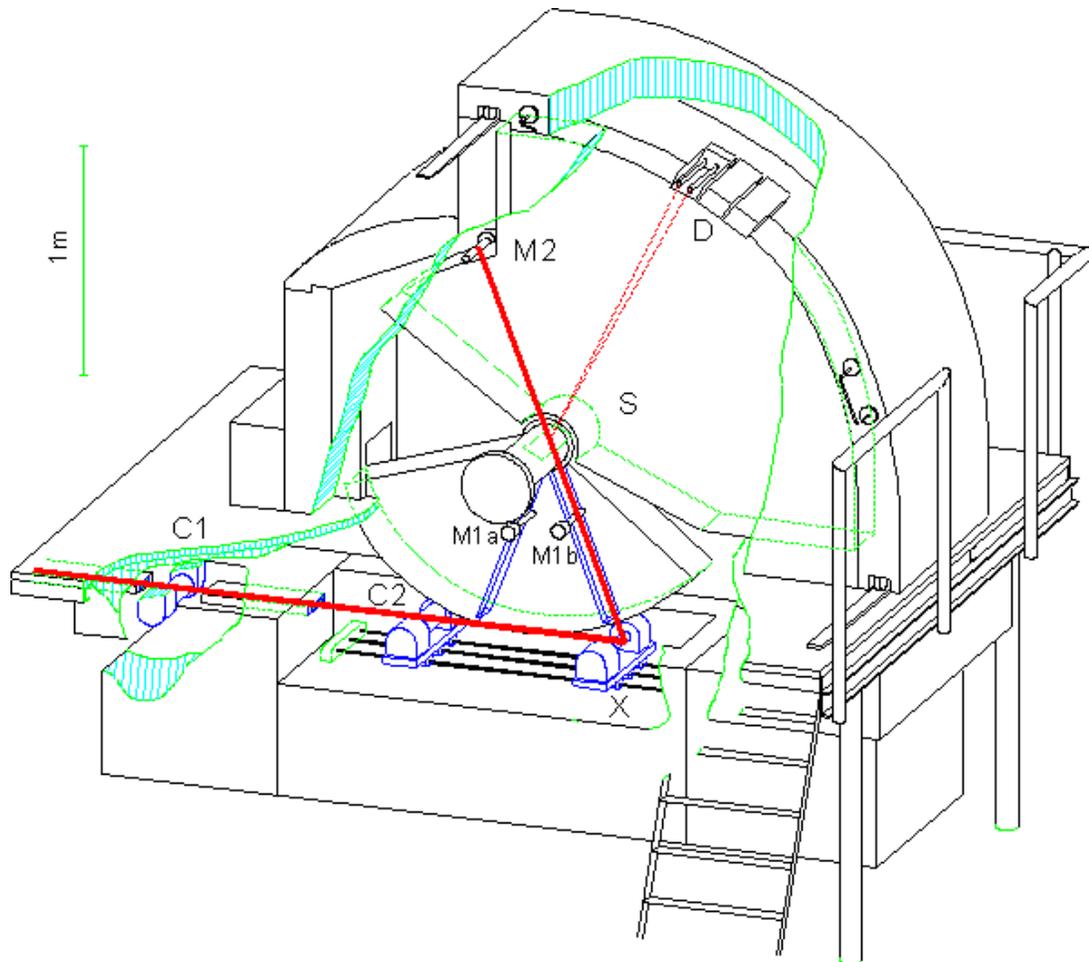


Figura 2.6. Componentes principales del equipo RKS utilizado para realizar los experimentos de dispersión inelástica de neutrones. C1 y C2: componentes de rotación o “choppers”; X: cristal rotatorio; M1a y M1b: monitores para diferentes ángulos de entrada en la muestra; S: posición de la muestra; M2: monitor del haz transmitido; D: ochenta detectores de ${}^3\text{He}$.

El haz de neutrones que procede del monocromador es pulsado y monocromático. Dependiendo del cristal elegido, la longitud de onda puede variar entre 0.9 y 3 Å. Inicialmente, este haz pasa a través de un monitor “M1”. Se trata de un detector de baja eficiencia, por lo que la mayoría de los neutrones no interactúan de forma apreciable con él. A continuación llegan a la

muestra, pudiendo tener lugar transferencia de momento y/o energía. Los neutrones que no interactúan con la muestra son detectados mediante un segundo monitor “M2”. Los que sí lo hacen, llegan a uno de los ochenta detectores de ${}^3_2\text{He}$, que cubren un ángulo entre 4.96 y 85.8°. El ángulo de dispersiones es función de la transferencia de momento con la muestra. La distancia entre la posición de la muestra y los detectores es de 1.5 m. El tiempo de vuelo de los neutrones proporciona información sobre la transferencia de energía con la muestra. En cada detector, se registra el número de neutrones en función del tiempo. Se dispone de 512 canales de una anchura de 3 μs cada uno en cada detector. Posteriormente, se deberá transformar la escala de tiempo en la escala de energía correspondiente. La resolución temporal resulta ser de: $0.02 < \frac{\delta t}{t} < 0.05$.

La muestra en polvo se sitúa en un portamuestras rectangular de aluminio, el cual se encuentra rodeado de cadmio. El tamaño del haz en la muestra es de $2.5 \cdot 10 \text{ cm}^2$, mientras que el flujo máximo es de $800 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para una longitud de onda comprendida entre $1.6 \text{ \AA} < \lambda < 2.4 \text{ \AA}$. En estos experimentos, se escoge una longitud de onda de 2.06 \AA . El haz de neutrones pulsado y monocromático incide en la muestra con un ángulo de 13.2° . Se requiere también un criostato de circuito cerrado para realizar las medidas a bajas temperaturas. Además del portamuestras con cada una de las muestras RCrO_4 a estudiar, se realizan medidas del portamuestras vacío (a las mismas temperaturas que las medidas en las propias muestras) y de una muestra de vanadio. Este último dispersa el haz de neutrones de forma prácticamente isotrópica, lo cual implicaría que debería llegar un mismo número de neutrones a cada detector. Por comparación entre el número de neutrones medidos en cada uno de los detectores, se puede obtener la eficacia relativa de cada uno de los ochenta detectores de ${}^3_2\text{He}$.

Por último, mencionar que los experimentos descritos en este apartado del Capítulo 2 no tienen en cuenta el estado de spin de los neutrones. Sin embargo, en el apartado 2.2.9 de este Capítulo se describen los experimentos de depolarización de neutrones en tres dimensiones, de un haz inicialmente polarizado antes de incidir en la muestra de estudio.

2.2.4. Susceptibilidad magnética y magnetización

El origen de las propiedades magnéticas macroscópicas observables experimentalmente de un sólido se encuentra, como bien es sabido, en el momento magnético de tipo electrónico asociado a sus átomos constituyentes. Dicho momento presenta dos contribuciones importantes: las debidas a los momentos angular orbital y de spin de los electrones. De esta forma, el vector momento magnético electrónico se puede expresar como [52, 53]:

$$\mu_e = \gamma \hbar J = -g \mu_B J \quad (2.34)$$

de donde “ γ ” representa la razón giromagnética, la cual permite relacionar el momento angular “ $\hbar J$ ” (que, a su vez, comprende las contribuciones orbital “ $\hbar L$ ” y de spin “ $\hbar S$ ” mencionadas anteriormente) y el momento electrónico (μ_e). Por otro lado, se define el llamado factor g o factor de desdoblamiento espectroscópico, que adopta un valor de $g = 2.0023$ para un spin electrónico, aunque en general debe ser calculado mediante la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.35)$$

La contribución orbital se anula en el caso de capas electrónicas semillenas, así como en orbitales tipo “s”. Además las dos contribuciones desaparecen en el caso de capas completamente llenas. En cualquier caso, también es necesario tener en cuenta el momento diamagnético inducido por la aplicación de un campo magnético externo. El efecto de dicho campo externo produce una perturbación del movimiento angular de los electrones alrededor del núcleo. Esta perturbación genera una corriente eléctrica inducida, cuyo momento asociado se opone al campo aplicado [52].

En general, la magnetización “ M ” de un cuerpo se expresa como el momento magnético por unidad de volumen. La inducción magnética (B) en un sólido con momentos magnéticos no nulos, se define como:

$$B = H + 4\pi M \quad (\text{CGS}) \quad (2.36)$$

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{SI}) \quad (2.37)$$

En estas expresiones, “H” denota la intensidad del campo magnético aplicado, mientras que $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ indica la permeabilidad del vacío [53]. En el caso en que la magnetización dependa de forma lineal del campo magnético “H”, la susceptibilidad magnética se puede calcular según [54]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{CGS}) \quad (2.38)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} \quad (\text{SI}) \quad (2.39)$$

La susceptibilidad magnética constituye una medida cuantitativa de la respuesta del material al campo magnético aplicado. De hecho, las sustancias diamagnéticas son ligeramente repelidas por dicho campo, mientras que las paramagnéticas experimentan una fuerza atractiva. Debido a que en todos los átomos se genera un pequeño momento diamagnético mientras dure la presencia del campo aplicado, los valores experimentales obtenidos de la susceptibilidad magnética deben ser corregidos inicialmente con respecto a la contribución diamagnética [55]. La susceptibilidad diamagnética presenta valores negativos, resulta ser independiente de la temperatura, y se encuentra expresada mediante la ecuación clásica de Langevin [52].

En este trabajo, tal y como suele ser costumbre habitual, la magnetización se expresa con respecto a un mol de sustancia, aunque también puede tomarse como referencia la unidad de masa. Esto da lugar a la susceptibilidad molar (χ_M). El interés de medir experimentalmente la susceptibilidad molar en función de la temperatura y del campo aplicado radica, no sólo en poder estudiar los diferentes compuestos en su estado paramagnético, sino que además a más bajas temperaturas pueden aparecer diferentes tipos de orden magnético de gran interés. En este trabajo, la susceptibilidad se ha determinado mediante un magnetómetro SQUID XL, el cual permite variar la temperatura entre 2 y 300 K, mientras se aplica un campo magnético cuya intensidad puede alcanzar un valor de hasta 5 T [56].

2.2.5. Espectroscopia Mössbauer

2.2.5.1. Introducción

El efecto Mössbauer, descrito por primera vez en 1958 por Rudolph Mössbauer [57], consiste en la emisión de rayos gamma por determinados núcleos en una fuente radioactiva sin pérdida de energía por retroceso, y su posterior absorción resonante de dichos fotones por un absorbente que contiene los mismos isótopos que los núcleos emisores de la fuente mencionada. Experimentalmente, se observa una pérdida significativa de fotones del haz emitido por la fuente al pasar por el absorbente, con respecto a la esperable para procesos de tipo fotoeléctrico o Compton. Estos procesos mencionados se producen en el absorbente cuando la emisión de los fotones por parte de la fuente tiene lugar con pérdida de energía por retroceso.

Mediante el empleo del mismo isótopo en la fuente y en el absorbente, es posible determinar de forma selectiva los niveles correspondientes a los núcleos elegidos en el absorbente. Debido a que la emisión de los rayos gamma se produce en la fuente sin pérdida de energía por retroceso, el haz de fotones generado presenta un espectro de energías muy estrecho. Esto permite que, mediante el movimiento controlado de la fuente según el efecto Doppler, sea posible determinar de forma precisa la anchura natural de línea correspondiente a la transición entre dos estados, así como los posibles desdoblamientos hiperfinos de los niveles de los núcleos seleccionados en el absorbente que corresponden a la transición empleada. Inmediatamente después de su descubrimiento, el empleo combinado de la absorción resonante de rayos gamma de tipo nuclear junto con el efecto Doppler encontró y sigue encontrando actualmente numerosas y relevantes aplicaciones en áreas de Química, Física de Estado Sólido y Física Nuclear [58].

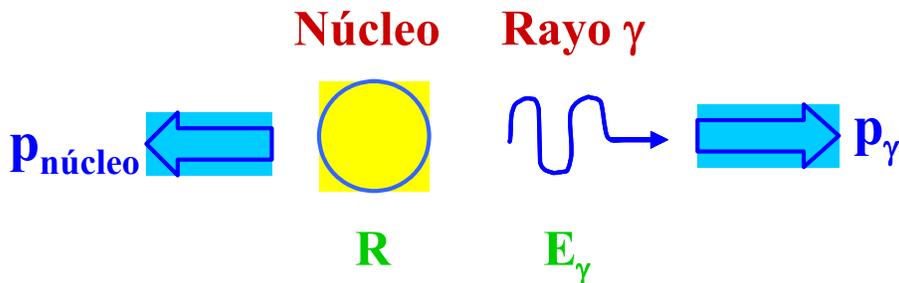
2.2.5.2. Principios básicos

En general, el principio de incertidumbre de Heisenberg nos da la incertidumbre en la energía correspondiente a un estado cualquiera (nuclear o electrónico). Esta incertidumbre se ve reflejada en la anchura natural de línea (Γ) correspondiente a la transición entre dos estados. Para el caso de transiciones nucleares (energía de la transición $E_0 \approx 10^3$ eV), donde los tiempos de vida media son del orden de 10^{-8} s, los valores de la anchura natural de línea son $\Gamma \approx 10^{-8}$ eV.

Cuando un núcleo de masa “M” inicialmente en reposo emite o sobre él incide un fotón, la pérdida de energía por retroceso (R) que tiene lugar para que se conserve el momento lineal entre los instantes anterior y posterior a la correspondiente absorción/emisión del fotón por parte del núcleo, ver Figura 2.7, depende de la energía de la transición y de la masa del propio núcleo, de acuerdo con:

$$R = E_0^2 / (2 M c^2) \quad (2.40)$$

en donde “c” representa la velocidad de la luz ($\approx 3 \times 10^{10}$ cm / s). El efecto de retroceso impediría la absorción resonante por parte de los núcleos del absorbente de los rayos gamma procedentes de la fuente, ya que los fotones emitidos tendrían una energía $E_0 - R$, haciendo falta fotones de energía $E_0 + R$ para ser posteriormente absorbidos.



Conservación del momento lineal : $\mathbf{p_{núcleo} = - P_{\gamma}}$

Conservación de la energía : $\mathbf{E_0 = E_{\gamma} + R}$

Figura 2.7. Conservación del momento lineal y la energía en la emisión de un fotón de rayos γ , por parte de un núcleo de masa “M” inicialmente en reposo.

Sabemos, sin embargo, que los núcleos en estado gaseoso o sólido presentan vibraciones, por lo que la energía del fotón se ve modificada según el efecto Doppler:

$$E = E_0 (1 \pm v/c) \quad (2.41)$$

De esta manera, el ensanchamiento de línea producido por el efecto Doppler a causa de las vibraciones mencionadas es del mismo orden de magnitud que la energía de retroceso ($\approx 10^{-2}$ eV). Este hecho debería permitir que los fotones dieran lugar a absorción resonante. Sin embargo, el número de fotones de energía adecuada para ser absorbidos resulta ser muy pequeño.

En estado sólido ocurre, sin embargo, que la transferencia de energía a la red se encuentra cuantizada, por lo cual la energía de retroceso debe originar un fonón de la red. Si esto no fuera posible según los niveles energéticos del propio sólido, el momento lineal del núcleo después de la emisión/absorción sería transferido a todo el cristal, no existiendo por tanto pérdida alguna de energía por retroceso. Este hecho es el que permite llevar a cabo experimentos de absorción resonante entre núcleos específicos de la fuente y absorbente. A este respecto, existe una probabilidad finita de que la emisión/absorción tenga lugar sin pérdida de energía, caracterizada ésta por la fracción sin retroceso (f), la cual se define como:

$$f = \exp(-k_0^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2.42)$$

En esta expresión k_0 representa el momento del fotón de rayos gamma, y $\langle x^2 \rangle$ el valor promedio del desplazamiento de los átomos a lo largo de la dirección de emisión/absorción de dicho fotón. La fracción sin retroceso coincide con la fracción de fotones emitidos/absorbidos sin pérdida de energía por retroceso, y disminuye de forma significativa al aumentar la temperatura.

Por su parte, los niveles nucleares en el absorbente se encuentran ligeramente modificados debido a las interacciones hiperfinas del núcleo con el entorno cristalino en el que se encuentra situado. La variación controlada de la energía del fotón emitido por la fuente según el efecto Doppler permite la determinación experimental de dichas perturbaciones de los niveles nucleares (éstas resultan ser del orden de 10^{-6} eV). Para ello, será necesario detectar el número de fotones transmitido a través del absorbente en función de la velocidad relativa a la que se mueve la fuente con respecto a dicho absorbente. De esta manera, cuando la energía de los rayos gamma emitidos coincida exactamente con la correspondiente a una transición nuclear en el absorbente, se observará una disminución significativa de los fotones detectados, coincidente con la sección eficaz máxima para la absorción. La dispersión en los valores de energía del haz de fotones

emitidos por la fuente, así como los fotones posteriormente absorbidos, sigue una forma de tipo Lorentziana o Breit-Wigner:

$$I(E) = I_0 (\Gamma/2)^2 / ((E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2) \quad (2.43)$$

Debido a que tanto la fuente como el absorbente presentan una anchura natural de línea Γ , la banda observada en el espectro Mössbauer tiene una anchura total a mitad de la intensidad máxima de 2Γ .

2.2.5.3. Componentes de un equipo Mössbauer

La Figura 2.8 recoge los componentes principales de un equipo de Espectroscopia Mössbauer, entre los que destacan [59, 60]:

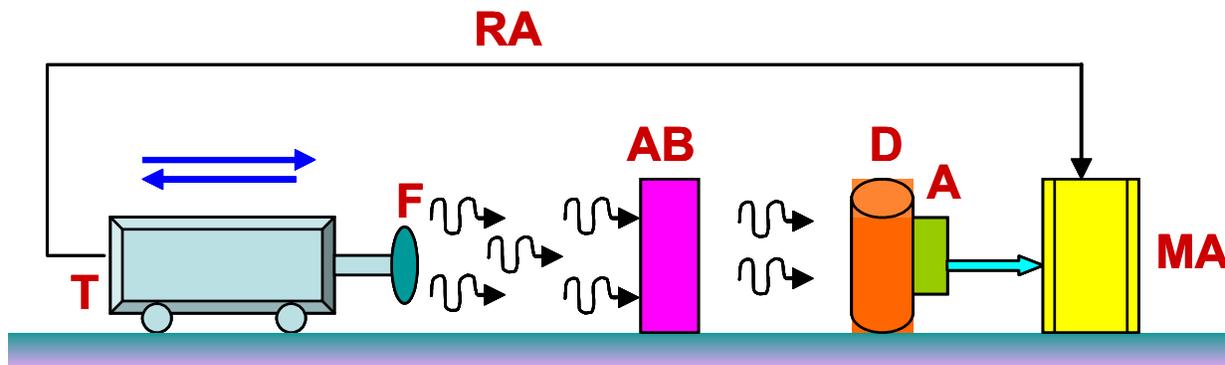
- Fuente: existen dos tipos de fuentes en función del tipo de transición que sufre el isótopo de partida:

- 1- transición isomérica: los núcleos presentes en la fuente y absorbente son químicamente similares (por ejemplo, el ^{119}Sn o el ^{125}Te)
- 2- decaimiento beta o captura electrónica: en este caso más general, es necesario la elección de una matriz adecuada, la cual posea una alta temperatura de Debye (θ_D) al influir en la fracción sin retroceso, según la ecuación de Debye-Waller:

$$f = \exp(-3E_0^2 / 4 M c^2 k_B \theta_D) \quad (2.44)$$

en donde k_B es la constante de Boltzmann, y los demás parámetros tienen los significados indicados anteriormente. Además, resulta muy importante que el entorno cristalino donde se encuentra el núcleo emisor presente una alta simetría y que no exista un campo magnético hiperfino en el núcleo, ya que de esta manera no tendrán lugar desdoblamientos extra de los niveles nucleares. También es imprescindible que los rayos gamma emitidos no sean atenuados por la matriz y que no tenga lugar fluorescencia de rayos X. En algunos casos, no es posible obtener el isótopo de partida mediante decaimiento beta o captura electrónica, por lo que resulta imprescindible acudir a otros

tipos de reacciones nucleares, tales como reacciones con partículas cargadas, siempre que no se produzcan daños por radiación ni productos secundarios, y que la sección eficaz para la reacción empleada sea suficientemente elevada.



T : transductor

F : fuente

AB : absorbente

D : detector

A : amplificador

MA : analizador multicanal

RA : retroalimentación

↗ rayos gamma

Figura 2.8. Componentes principales de un equipo de Espectroscopia Mössbauer.

- Absorbente: corresponde a la muestra objeto de estudio. El factor más importante a optimizar es su espesor es crítico, ya que un absorbente con un espesor elevado produciría un ensanchamiento de las bandas obtenidas en el espectro de transmisión con respecto a la anchura natural de línea.

- Detector: debido a que los núcleos decaen desde un estado excitado al estado fundamental a través de diferentes procesos con emisión de fotones de diferente energía, el detector empleado debe ser selectivo con respecto a la energía de la transición útil para los experimentos de espectroscopia Mössbauer. La Figura 2.9 muestra el espectro de amplitudes del ^{170}Yb en el cual, además de la radiación gamma de 84.3 keV utilizada ampliamente en espectroscopia Mössbauer, aparecen rayos X de menor energía emitidos durante el decaimiento beta de los núcleos de ^{170}Tm para dar lugar al ^{170}Yb en estado excitado. Suele resultar útil el empleo de filtros entre la fuente y el absorbente, para eliminar otras radiaciones emitidas por los núcleos de la fuente. Existen de

tres tipos: detectores proporcionales (uno de los más empleados es el de Ar/CO₂), de centelleo (por ejemplo, el basado en Tl:NaI) y de estado sólido (de silicio o germanio). Suelen llevar acoplados un preamplificador e, incluso un segundo amplificador.

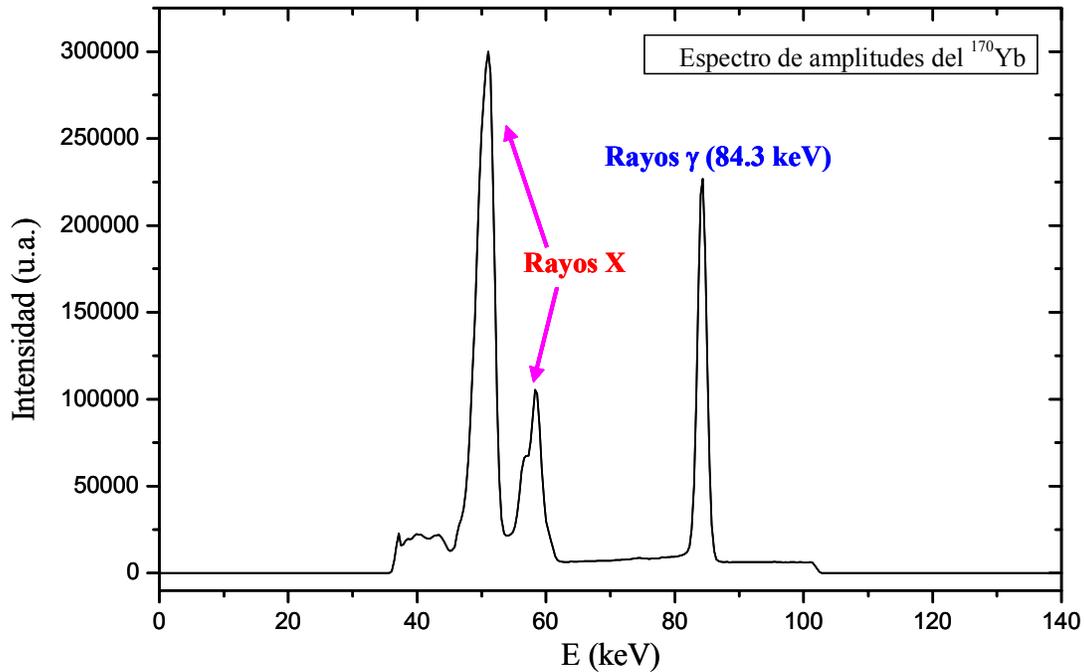


Figura 2.9. Espectro de amplitudes experimental del ¹⁷⁰Yb.

- Transductor y analizador multicanal: los experimentos se llevan a cabo en la actualidad en el modo de aceleración constante producida por medios electromecánicos, teniendo acoplado un detector multicanal. Normalmente, se trabaja asignando un incremento de velocidad a cada canal del analizador, siendo de extrema importancia la existencia de una alimentación de retroceso que comunique dicho analizador con el propio transductor. Si dicha comunicación no es efectiva, se acumularían fotones en uno de los canales, mientras que la velocidad del transductor correspondería al siguiente canal. Este efecto se conoce como ensanchamiento de la anchura del canal.

Además de estos componentes, suele ser necesario medir los espectros Mössbauer en función de la temperatura, ya que una buena caracterización de la muestra requiere el estudio de la dependencia de los parámetros obtenidos por esta técnica con la temperatura. Aunque se

disponen de hornos, son mucho más utilizados los criostatos al disminuir el efecto Mössbauer de forma significativa con el aumento de la temperatura. Es importante mencionar que es posible obtener los espectros Mössbauer sin influencia externa, al contrario de lo que sucede, por ejemplo, en la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) o de spin electrónico (RSE) en las que es indispensable la aplicación de un campo magnético externo.

2.2.5.4. Espectroscopia Mössbauer de tierras raras

En este trabajo, se ha empleado la técnica de Espectroscopia Mössbauer para el estudio de las interacciones hiperfinas de los núcleos de tierras raras con su entorno, en los óxidos RCrO_4 . Esto nos ha permitido obtener información microscópica muy valiosa sobre dicho entorno cristalino local de estos elementos y además sobre las propiedades magnéticas de dichos compuestos. Inicialmente, esta técnica fue extensamente utilizada en el caso del isótopo ^{57}Fe . Su aplicación al estudio de las propiedades físicas de sólidos cristalinos que contienen elementos de tierras raras atrajo un gran interés en los años ochenta y principios de los noventa, debido a la información valiosa proporcionada en el estudio de compuestos como intermetálicos, cupratos superconductores. De esta manera, actualmente se ha observado experimentalmente el efecto de absorción resonante en 46 transiciones nucleares de isótopos de tierras raras. El estudio de ocho de estas transiciones resulta de gran utilidad en el campo del Estado Sólido [61]. Dentro de ellas, la absorción resonante correspondiente a la transición de 145.44 keV del isótopo ^{141}Pr presenta complicaciones desde el punto de vista experimental, siendo necesario el empleo de la técnica de integración de corriente (CIT) para reducir de forma significativa el tiempo de conteo necesario para obtener una estadística aceptable [62]. Durante el estudio de este trabajo, se ha usado la Espectroscopia Mössbauer de los isótopos ^{155}Gd , ^{166}Er , ^{169}Tm y ^{170}Yb . Las características de las fuentes utilizadas se indican en la Tabla 2.3. Para generar el isótopo de partida en cada caso, es necesaria una irradiación previa de la fuente con neutrones. Debido a su relativamente bajo valor de la energía de la transición ($E_0 = 8.40 \text{ KeV}$), únicamente en el caso del ^{169}Tm se pueden medir los espectros Mössbauer hasta temperatura ambiente. Además, la fuente empleada no necesita ser enfriada con helio líquido a bajas temperaturas.

	¹⁵⁵ Gd	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁰ Yb
Isótopo de partida	¹⁵⁵ Eu	¹⁶⁶ Ho	¹⁶⁹ Er	¹⁷⁰ Tm
Tiempo de vida media	4.8 años	27 horas	9.4 días	129 días
E₀/keV	86.54	80.56	8.40	84.25
I_e	5/2+	2+	3/2+	2+
I_f	3/2-	0+	1/2+	0+
Q_e/barn	1.30	-1.59	-1.20	-2.11
Q_f/barn	1.30	0	0	0
μ_e/μ_N	-0.51	0.63	-0.23	0.67
μ_f/μ_N	-0.25	0	0.10	0
Γ/ mm·s⁻¹	0.51	1.89	8.33	2.03
Fuente utilizada	SmPd ₃	HoPd ₃	ErAl ₃ :Al	TmB ₁₂
aplicación	DI, DQ, CH	DQ, CH	DQ, CH	DQ, CH

E₀ = energía de la transición ; e = estado nuclear excitado, f = estado nuclear fundamental, I = n° cuántico del momento angular; Q = momento cuadrupolar; μ = momento magnético; Γ = anchura natural de línea; DI = desplazamiento isomérico; DQ = desdoblamiento cuadrupolar; CH = campo magnético hiperfino

Tabla 2.3. Características de las fuentes de los isótopos de tierras raras empleados en este trabajo en la técnica de Espectroscopia Mössbauer.

2.2.5.5. Parámetros experimentales

Cualquiera de los observables determinados experimentalmente mediante esta técnica constituye el resultado de la interacción de una parte nuclear y una electrónica. Basándonos en los valores recogidos en la bibliografía de los parámetros asociados a los niveles nucleares, es posible obtener información sobre las características de tipo electrónico del compuesto objeto de estudio. Dichas características constituyen la base para entender los fenómenos físicos en Estado Sólido. La Figura 2.10 muestra el desdoblamiento de los niveles nucleares fundamental (I_f = 1/2) y excitado (I_e = 3/2) del isótopo ¹⁶⁹Tm. Las características recogidas en la Tabla 2.3 permiten asimismo la obtención de los niveles nucleares hiperfinos de los tres restantes isótopos de tierras raras empleados. Como es bien sabido, se ha de hacer mención a que el Hamiltoniano de la perturbación nuclear (H_{Nucl}) contiene dos términos:

$$H_{\text{Nucl}} = H_{\text{elec}} + H_{\text{magn}} \quad (2.45)$$

Los términos H_{elec} y H_{magn} representan las interacciones electrónica y magnética con el núcleo. El primer término contiene las interacciones dipolares y cuadrupolares, que originan el Desplazamiento Isomérico (DI) y el Desdoblamiento Cuadrupolar (DQ). El término fundamental del H_{magn} de tipo dipolar magnético da lugar al desdoblamiento por la presencia de un Campo Magnético Hiperfino (CH) en el núcleo. A continuación, se indican algunas características de los tres parámetros mencionados que son determinados experimentalmente mediante Espectroscopia Mössbauer:

1. Desplazamiento Isomérico (DI):

El hecho de presentar el núcleo un tamaño finito implica una dilución en las interacciones electrón-nucleón con respecto al caso de un núcleo puntual. Esta diferencia en las mencionadas interacciones produce un incremento en energía de los niveles nucleares que depende de la densidad electrónica ($|\psi(0)|^2$) en el núcleo y del correspondiente radio nuclear en cada estado (R), de acuerdo con:

$$\Delta E = 2/5 \Pi Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (2.46)$$

en donde “Z” indica el número atómico y “e” la carga del electrón. Debido a que el radio nuclear presenta diferentes valores en el estado fundamental y excitado, el mencionado incremento en energía es diferente en ambos casos, dando lugar a una variación de la energía de la transición (E_0) según:

$$\Delta E = 2/5 \Pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) |\psi(0)|^2 \quad (2.47)$$

En un experimento Mössbauer se encuentran implicados los niveles nucleares fundamental y excitado de la fuente y del absorbente. En estos últimos, la densidad electrónica en el núcleo posee diferentes valores, lo que permite definir el Desplazamiento Isomérico como:

$$\delta = (c/E_0) (\Delta E_{\text{absorbente}} - \Delta E_{\text{fuente}}) = (c/E_0) \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) (|\psi_{\text{absorbente}}(0)|^2 - |\psi_{\text{fuente}}(0)|^2) \quad (2.48)$$

Por lo tanto, “ δ ” representa la variación en energía que deben experimentar los fotones emitidos por la fuente para poder ser absorbidos posteriormente por los núcleos del absorbente. La determinación experimental del desplazamiento isomérico permite obtener información sobre la densidad electrónica en el núcleo del absorbente, conocidos los radios nucleares en ambos estados y la densidad electrónica correspondiente a la fuente. Como consecuencia, el desplazamiento isomérico es sensible a pequeños cambios de la densidad electrónica en el núcleo de la muestra objeto de estudio (absorbente). Únicamente los electrones en orbitales de tipo “s” contribuyen de forma significativa a la densidad electrónica en el núcleo. Los demás electrones contribuyen de forma indirecta mediante fenómenos de apantallamiento de los electrones “s”. De este modo, midiendo el desplazamiento isomérico de varios compuestos con valencia y/o tipo de enlace conocidos frente a una misma fuente, es posible determinar la valencia y el tipo de enlace de los átomos seleccionados en la muestra de estudio. La sensibilidad de un determinado isótopo para llevar a cabo este tipo de estudios depende del cambio del Desplazamiento Isomérico al eliminar un electrón frente a la anchura natural de línea. De los isótopos usados en este trabajo, únicamente es sensible el ^{155}Gd , tal y como se indica en la Tabla 2.3.

2. Desdoblamiento Quadrupolar (DQ):

En general, el núcleo presenta una distribución espacial de carga no esférica caracterizada por un tensor quadrupolar de tipo:

$$Q_{ij} = \int \rho(r) (3 r_i r_j - \delta_{ij} r^2) dr \quad (2.49)$$

En esta ecuación, $\rho(r)$ corresponde a la densidad de carga nuclear, $r_{i,j} = x,y,z$, δ_{ij} es la función delta de Kronecker, y la integración se lleva a cabo sobre todo el volumen nuclear. A partir de (2.49) se obtiene el momento quadrupolar del núcleo (eQ):

$$eQ = \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr \quad (2.50)$$

El núcleo, situado en la red cristalina, interacciona con el gradiente de campo eléctrico (V_{ij}) procedente de la distribución no esférica de las cargas eléctricas que le rodean. Este gradiente, que viene descrito a través de un tensor (3x3), se compone de dos contribuciones: una procedente de los electrones del propio átomo, y otra de los iones que le rodean. Debido a que éste contiene información muy útil de los efectos del Campo del Cristal, los detalles sobre ambas contribuciones se describirán en el Capítulo 2 de esta memoria, tras haber explicado el formalismo empleado del Campo del Cristal.

Por su parte, la interacción del núcleo con el gradiente de campo eléctrico lleva asociado el hamiltoniano quadrupolar, que toma la forma:

$$H_Q = (eQ / 4I(2I-1)) \sum V_{ij} [3I_i I_j - \delta_{ij} I(I+1)] \quad (2.51)$$

donde $I_{i,j} = I_x, I_y, I_z$ son los operadores del momento angular nuclear. Cuando se diagonaliza el gradiente de campo eléctrico, únicamente son necesarios dos parámetros para describirlo: V_{zz} (componente de mayor valor a lo largo de los ejes principales) y η (parámetro de asimetría). Esto permite reducir el hamiltoniano quadrupolar a:

$$H_Q = (eQ V_{zz} / 4I(2I-1)) [3I_z^2 - I(I+1) + (\eta/2) (I_+^2 + I_-^2)] \quad (2.52)$$

donde I_+ y I_- son los operadores ascendente y descendente del momento angular. La interacción quadrupolar eléctrica produce una disminución parcial de la degeneración de los niveles nucleares. Cuando el gradiente de campo eléctrico tiene simetría axial ($\eta=0$), los niveles $\pm m_I$ se encuentran degenerados. Debido a que los niveles fundamental y excitado poseen diferente momento quadrupolar, el efecto sobre ellos del gradiente de campo eléctrico es diferente. El desdoblamiento que sufren ambos niveles aparece reflejado en el espectro Mössbauer.

3. Campo Magnético Hiperfino (CH):

La presencia de un campo magnético hiperfino en el núcleo da lugar a la pérdida total de la degeneración de los niveles nucleares, obteniéndose $(2I+1)$ niveles que estarían igualmente espaciados, si no existiera la interacción quadrupolar eléctrica. La interacción magnética se recoge en el hamiltoniano magnético:

$$H_M = -\mu \cdot H = g \mu_N I \cdot H \quad (2.53)$$

En esta ecuación, “ μ ” indica el momento magnético nuclear, “ g ” la razón giromagnética, “ I ” el vector momento angular nuclear y “ H ” el vector campo magnético. El campo magnético en el núcleo está compuesto por dos contribuciones: H_{inter} (campo procedente del propio átomo) y H_{intra} (campo proveniente del entorno del átomo), las cuales a vez contienen diversas contribuciones:

$$H_{inter} = H_{Fer} + H_{orb} + H_{dip} \quad (2.54)$$

$$H_{intra} = H_{con} + H_{tran} + H_{dem} + H_{ext} \quad (2.55)$$

En estas expresiones, H_{Fer} indica la interacción de contacto de Fermi debida a los electrones en orbitales “s” desapareados. Aunque normalmente no hay presentes electrones desapareados en orbitales “s” en los átomos estudiados por Espectroscopia Mössbauer, los electrones apareados no obstante sufren efectos de efectos de apantallamiento y polarización por parte de los restantes electrones. H_{orb} y H_{dip} son contribuciones correspondientes a los momentos angular electrónico y de los espines electrónicos del propio átomo. Suelen ser positivas o negativas, pero de menor valor que H_{Fer} , y se anulan para los electrones en orbitales “s”. En los metales de transición, la contribución orbital se encuentra parcial o totalmente congelada. La contribuciones intrainónicas por su parte son: H_{con} , contribución que proviene de los electrones de la banda de conducción (no existe en los óxidos $RCrO_4$, al ser aislantes), H_{tran} indica la interacción decida al campo magnético transferido, debido al orden magnético de otras subredes. Finalmente, H_{dem} y H_{ext} son contribuciones correspondientes al campo demagnetizante y al campo aplicado. En experimentos Mössbauer, los campos magnéticos internos de la propia muestra objeto de estudio son mucho

mayores que los posibles campos magnéticos que se puedan aplicar externamente, por lo que estos últimos raramente se utilizan. Los niveles nucleares involucrados en el efecto Mössbauer poseen un momento magnético diferente, por lo que los niveles hiperfinos a los que dan lugar son también diferentes y están reflejados en el espectro Mössbauer medido. Debido a que el campo magnético hiperfino sigue la magnetización de un ferromagnético o de una subred en compuestos antiferromagnéticos, la dependencia del campo hiperfino con la temperatura y/o la presión resulta de gran interés para determinar temperaturas de orden magnético debido a los momentos electrónicos, así como posibles fases magnéticas presentes en la muestra.

A lo largo de la memoria, se hará mención a estos conceptos en el estudio llevado a cabo sobre los óxidos RCrO_4 .

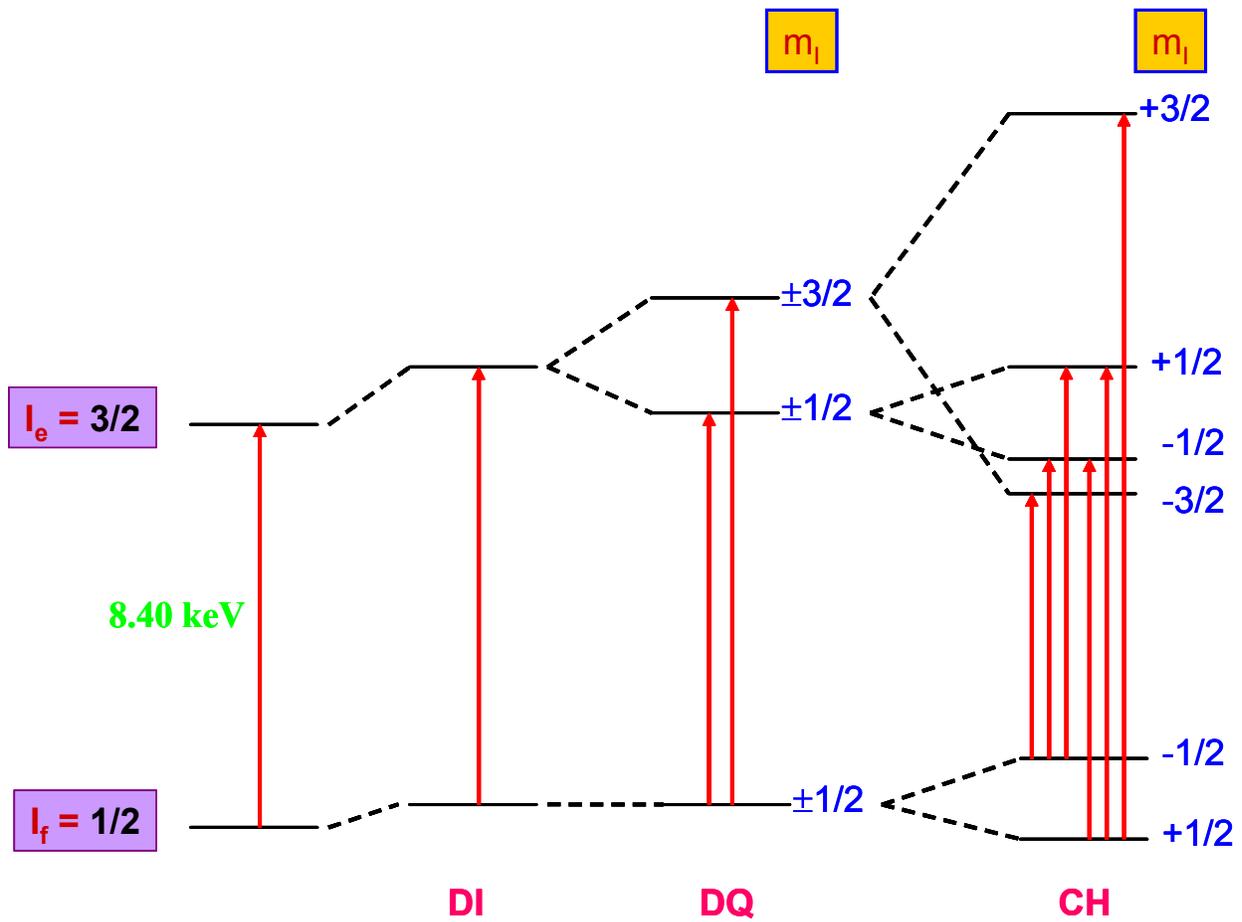


Figura 2.10. Desdoblamientos hiperfinos de los niveles nucleares del isótopo ^{169}Tm .

2.2.6. Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC)

La técnica de Correlaciones Angulares γ - γ Perturbadas se basa en un proceso de decaimiento de determinados isótopos a su estado fundamental, mediante un esquema de desexcitación que involucra una secuencia de emisión de dos fotones de rayos γ con determinadas características. La detección del primer fotón permite seleccionar, considerando la anisotropía de la emisión del fotón con respecto a la orientación del spin nuclear, un conjunto de núcleos que se caracterizan por presentar una orientación preferente de sus spines. La emisión del segundo fotón, a su vez, no es independiente de la dirección en la que se detectó ese primer fotón. Esta correlación direccional entre ambos fotones queda reflejada en la función de correlación siguiente [63]:

$$W(\theta) = 1 + \sum_k A_k P_k(\cos\theta) \quad (2.56)$$

la cual representa la probabilidad de que el segundo fotón sea emitido en un ángulo comprendido entre “ θ ” y “ $\theta+d\theta$ ” con respecto a la dirección de emisión del primer fotón de la cascada. En esta expresión, “ A_k ” representa a los coeficientes de correlación angular sin perturbar, mientras que “ $P_k(\cos\theta)$ ” corresponde a los polinomios de Legendre. Los coeficientes “ A_k ” únicamente dependen de las características de los niveles de energía nucleares involucrados en la cascada de rayos γ de interés. El sumatorio se realiza para valores pares de “ k ” y, normalmente hasta un valor máximo de $k = 4$ (excepto para valores muy elevados del spin nuclear).

La existencia de un campo magnético hiperfino o un gradiente de campo eléctrico en el núcleo genera una perturbación en la dirección de emisión del segundo fotón. Este hecho es debido a un cambio en la dirección del spin nuclear en el estado intermedio. Como consecuencia, la función de correlación presenta una dependencia temporal: $W(\theta) \longrightarrow W(\theta,t)$. Dicha función dependerá, en este caso, de la(s) frecuencia(s) de movimiento de los spines nucleares, y del tiempo que el núcleo pase en su correspondiente estado intermedio. Esta perturbación se puede tener en cuenta mediante la multiplicación de los coeficientes “ A_k ” por los denominados factores de perturbación “ $G_k(t)$ ”, los cuales contienen la información de la interacción entre el núcleo y su entorno. Es posible, por tanto, el estudio de fenómenos de Física de Estado Sólido a partir de la

función de correlación angular dependiente del tiempo para la emisión de los dos fotones γ . Para ello, se requiere el conocimiento previo de las características de los niveles nucleares involucrados en el proceso. Experimentalmente, la función de correlación angular se determina midiendo el número de fotones en función del tiempo, para un valor fijo del ángulo entre los detectores de los dos fotones de la cascada. El tiempo transcurrido entre la detección del primer y segundo fotón, coincide con el tiempo en el cual el núcleo estuvo en el estado intermedio interactuando con los campos eléctricos y/o magnéticos procedentes de su entorno. Los datos obtenidos contienen un factor de decaimiento exponencial de tipo “ $\exp(-t/\tau_{1/2})$ ”, superpuesto con la modulación correspondiente a la(s) frecuencias(s) de movimiento de los spines nucleares.

Aunque ya en 1953 se estudió la influencia en las correlaciones angulares γ - γ de campos eléctricos internos en monocristales [64], inicialmente esta técnica se empleó en el caso de átomos radioactivos disueltos en diferentes líquidos, para minimizar la perturbación debida al entorno en el que se encontraban situados dichos átomos. Ello permitió la medida exacta de los momentos magnéticos de estados nucleares excitados al interactuar con campos magnéticos externos. Para poder determinar momentos magnéticos nucleares correspondientes a niveles con tiempos de vida media inferiores a 10^{-9} s, surge la necesidad de usar campos magnéticos más intensos. Esto condujo, en los años sesenta y setenta, al estudio de la interacción de dichos momentos con campos magnéticos internos. Este hecho permitió poder analizar las características de niveles nucleares con tiempos de vida media tan cortos como 10^{-12} s. A su vez, se abrió una nueva vía prometedora en el campo de la Materia Condensada, pudiéndose estudiar de forma exhaustiva las propiedades estáticas y dinámicas de campos eléctricos y magnéticos internos en diferentes materiales. Desde entonces, se han analizado con esta técnica sistemas tan diversos como materiales magnéticos, semiconductores, hidruros metálicos, superficies o interfases [63]. La mayor limitación proviene del relativamente pequeño número de isótopos con los niveles de energía nucleares adecuados para su uso experimental en esta técnica.

En este trabajo, se han realizados experimentos de Perturbaciones Angulares Correlacionadas en el compuesto YbCrO_4 , cuyos resultados quedan recogidos en el Capítulo 8 de esta memoria. Para ello, nos hemos basado en las características del esquema de niveles nucleares del isótopo $^{172}_{70}\text{Yb}$. La parte más relevante del esquema de decaimiento de dicho isótopo para esta técnica se muestra en la Figura 2.11.

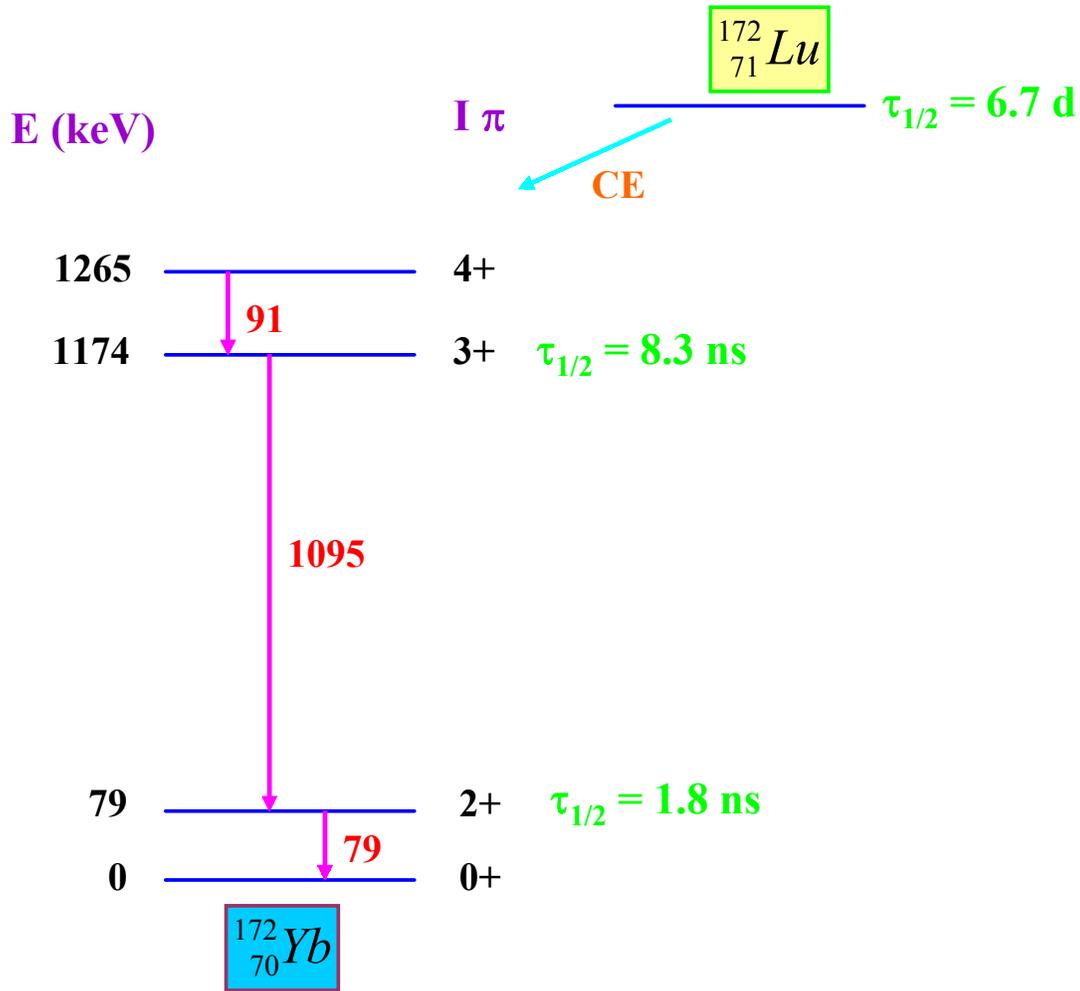


Figura 2.11. Parte del esquema de desexcitación del isótopo $^{172}_{70}\text{Yb}$ a partir del $^{172}_{71}\text{Lu}$, que resulta relevante para la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas.

El isótopo $^{172}_{70}\text{Yb}$ en estado excitado se obtiene a partir de un proceso de captura electrónica a partir del isótopo $^{172}_{71}\text{Lu}$ ($\tau_{1/2} = 6.7$ días), el cual se genera en la muestra por irradiación previa con un haz de protones. Aunque el estado excitado en el cual se obtiene el $^{172}_{70}\text{Yb}$ se encuentra a alrededor de 2300 keV de su estado fundamental, da lugar a un espectro de desexcitación complejo que contiene 95 transiciones. Estas transiciones llevan asociadas la emisión de un fotón de rayos γ , cuya energía varía entre 79 y 2083 keV [65]. Dentro del mencionado esquema de desexcitación, existen dos cascadas que por sus características son adecuadas para su utilización en la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas: (4+)-91 keV-

(3+)-1095 keV-(2+) y (3+)-1095 keV-(2+)-79 keV-(0+). Ambas cascadas poseen una elevada anisotropía en la dirección de emisión de los correspondientes fotones de rayos γ . Además, el estado intermedio de cada una de ellas presenta un tiempo de vida media suficientemente largo (del orden de $\approx 10^{-8}$ - 10^{-9} s) como para poder observar experimentalmente el movimiento de precesión de los momentos magnéticos nucleares en sus estados intermedios [66]. Los fotones emitidos son detectados mediante contadores de centelleo. Como resultado de estos experimentos, hemos obtenido información valiosa adicional del gradiente del campo eléctrico en el núcleo de los iones Yb^{3+} presentes en el óxido YbCrO_4 . Esta información resulta ser complementaria a los resultados obtenidos mediante experimentos de Espectroscopia Mössbauer en el isótopo ^{170}Yb .

2.2.7. Rotación-Relajación de Muones (μSR)

2.2.7.1. Introducción

El acrónimo μSR representa la técnica de Rotación, Relajación y Resonancia de Muones. Los experimentos que se describen en este trabajo corresponden a las dos primeras variantes mencionadas, ya que son las más empleadas en el estudio de materiales magnéticos en la actualidad. Los principios básicos en los que se fundamentan se describen a continuación. Esta técnica se basa en las propiedades únicas que presenta una partícula elemental denominada muón (μ), la cual pertenece a la familia de los leptones. Aunque no forma parte de la materia cotidiana, actualmente se puede emplear para obtener información muy útil sobre la Materia Condensada, dentro de la cual se incluye el Estado Sólido. Fue descubierta en 1936 por C. D. Anderson y S. H. Nedermeyer, a partir de los experimentos llevados a cabo desde principios del siglo XX en los rayos cósmicos [67]. Se encontró una partícula que poseía un mayor poder de penetración en la materia que los protones y electrones. En primera instancia, se creyó que correspondía a la partícula predicha en 1935 por H. Yukawa, como responsable de la interacción fuerte que permitía mantener unido el núcleo de los átomos. Sin embargo, experimentos llevados a cabo durante la Segunda Guerra Mundial revelaron que el tiempo de vida media del muón no era lo suficientemente pequeño como para ser la partícula de la hipótesis de Yukawa [68, 69]. Posteriormente, se descubrió que el muón se generaba a partir del decaimiento radiactivo de pión

[70]. Por último, en 1957 se describe en detalle el proceso de decaimiento del muón [71], en el cual se emiten un positrón, un neutrino y un antineutrino (este proceso se detalla más adelante). El hecho más relevante de la desintegración del muón lo constituye la enorme correlación entre la dirección de su spin y la dirección de emisión del mencionado positrón. Este hecho llevó a los autores del descubrimiento a predecir la gran utilidad del empleo de haces polarizados de muones en el estudio de campos magnéticos en núcleos, átomos y regiones interatómicas. El desarrollo de aceleradores de partículas de segunda generación y el acceso más fácil de los usuarios a experimentos con muones en los años ochenta, impulsó notablemente su empleo para la investigación en campos de diferentes áreas de la ciencia. De hecho, actualmente la implantación de muones en diferentes sustancias ha permitido obtener información sobre materiales magnéticos, superconductores, mecanismos de reacciones químicas, difusión cuántica de partículas, etc [63]. Además, su utilización en el campo de Física de Partículas ha conducido a experimentos que confirman de forma rigurosa los modelos propuestos en Electrodinámica Cuántica (QED). Otra área de investigación muy activa en la actualidad lo constituye la fusión catalizada por muones.

Las propiedades fundamentales del muón (μ^+) se recogen en la Tabla 2.4, junto con las correspondientes al protón y al electrón [72]. El muón puede presentar carga positiva o negativa ($\pm e$). Debido a que las propiedades que se estudian normalmente en Estado Sólido se basan en la densidad electrónica de los diferentes materiales, el muón positivo (μ^+) resulta mucho más sensible que el muón negativo (μ^-). Este último tiende a sustituir a un electrón de un átomo del material de estudio, y rápidamente decae al estado 1s. Una vez allí, puede dar lugar a un electrón, o participar en la reacción:



en donde “ p^+ ” representa al protón, “ n ” al neutrón y “ ν_μ ” a un neutrino del muón. Estos hechos hacen que el “ μ^- ” sea más sensible a fenómenos de tipo nuclear. Además, el tiempo de vida media del “ μ^- ” depende del material en el que se haya implantado (por ejemplo, 2.19 μs en carbono y sólo 0.07 μs en plomo). Por su parte, el “ μ^+ ” se sitúa en regiones de alta densidad electrónica dentro del material, y su vida media es independiente de los elementos constituyentes del mencionado material objeto de estudio ($\approx 2.19 \mu s$).

Tabla 2.4. Propiedades fundamentales del muón (μ^+), protón (p^+) y electrón (e^-).

	p^+	μ^+	e^-
masa	1836 m_e	207 m_e	m_e
carga	+e	+e	-e
spin	1/2	1/2	1/2
momento magnético	μ_p	3.18 μ_p	657 μ_p
razón giromagnética (MHz T⁻¹)	28 x 10 ³	135.5	42.6
Tiempo de vida media (μs)	∞	2.19	∞

El muón posee una masa aproximada de 1/9 la masa del protón. Este hecho permite ampliar el rango de posibilidades de sustitución isotópica del protón (muón, protón, deuterón y tritón). En efecto, aunque en Física de Partículas se considera al μ^+ como un positrón pesado, y al μ^- como a un electrón pesado, en estudios de Materia Condensada el comportamiento del μ^+ se asemeja más al del protón [73]. En este sentido, el μ^+ es considerado como un protón ligero radioactivo. Además, un isótopo radiactivo más ligero del hidrógeno se encuentra formado por un muón positivo y un electrón, y se le denomina muonio. El muón presenta un spin $S = \frac{1}{2}$ (fermión), que corresponde a un momento magnético superior al del protón, lo que le hace más sensible a fenómenos de tipo magnético. La igualdad en cuanto a carga entre muón y protón indica que tenderán a ocupar sitios equivalentes en la muestra de estudio. Sin embargo, el muón es una partícula inestable que decae en aproximadamente 2.2 μ s, lo que impide formar parte de la materia cotidiana, al contrario que le sucede a protón y electrón.

2.2.7.2. Producción

El muón es una de las partículas mayoritarias que constituyen los rayos cósmicos que llegan a nivel del mar. Sin embargo, desde los años sesenta y una vez conocidas las

características relevantes del proceso de decaimiento del muón, resultó de gran utilidad la producción de haces relativamente intensos de muones, bien colimados y polarizados, en grandes instalaciones para el estudio de diversos fenómenos en el Estado Condensado [72]. Para ello, se hacen incidir haces de protones de alta energía (≈ 600 MeV) en blancos normalmente de grafito, teniendo lugar varias reacciones nucleares entre los protones incidentes (p) y los nucleones del blanco, entre las que destacan:



En estas reacciones, se producen neutrones (n) y piones (π^+). Estos últimos son partículas inestables con un tiempo de vida media de tan sólo ≈ 26 ns, que decaen según la siguiente reacción:



Por lo tanto, por cada pión (π^+) que decae se produce un muón (μ^+) y un neutrino del muón (ν_μ). La Figura 2.12 ilustra el proceso de decaimiento del pión. Si el pión decae en reposo, el momento lineal de muón y neutrino deben ser de la misma magnitud y opuestos. Además, debido a la falta de conservación de la paridad de las interacciones débiles, el neutrino tiene una propiedad denominada helicidad negativa. Esta propiedad implica que su momento lineal y magnético deben ser opuestos. Debido a que el pión no posee momento magnético, y para que se conserve el momento angular del sistema en el proceso, el muón debe igualmente presentar un momento magnético opuesto a su correspondiente momento lineal. Por lo tanto, el proceso de producción del muón conduce a la obtención de haces de muones $\approx 100\%$ polarizados. Se les denomina muones “de superficie”, al haberse generado cerca de la superficie del blanco. Además, los posibles muones negativos que hayan podido producirse por decaimiento de piones negativos (π^-), son absorbidos inmediatamente por los átomos de la superficie del mencionado blanco.

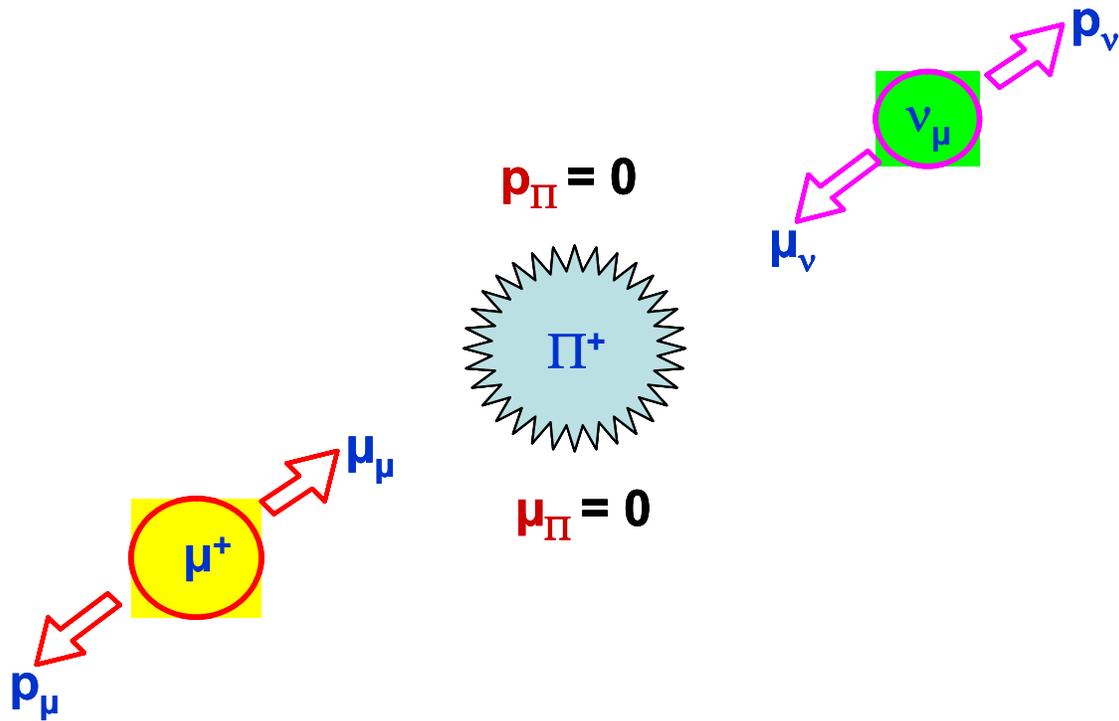


Figura 2.12. Proceso de decaimiento del pión, para dar lugar a un muón y un neutrino del muón. Se indican las direcciones de los momentos lineal (p) y magnético (μ) de cada una de las partículas mencionadas, que hacen que se cumplan los principios de conservación del momento lineal y angular durante el proceso.

Puede ocurrir no obstante que los piones tengan energía suficiente para alejarse de la superficie del blanco, obteniéndose los denominados muones “en vuelo”. En este caso, el momento lineal de los piones no es cero en el instante de su decaimiento. Este hecho permite obtener muones con su momento magnético paralelo o antiparalelo a su momento lineal, dependiendo de si es emitido en la misma dirección o dirección opuesta al momento lineal del pión. Sin embargo, la polarización del haz de muones generado se encuentra entre el 70 y 80 %. Además, se tienen también muones con carga negativa.

En cualquier caso, el haz de muones resultante es conducido al lugar donde se encuentra la muestra que se desea estudiar, mediante campos electromagnéticos (imanes cuadrupolares que focalizan el haz, e imanes dipolares que permiten cambiar la dirección del haz). En ese camino,

se sitúan también separadores eléctricos/magnéticos, que permiten eliminar partículas secundarias del haz, especialmente positrones.

2.2.7.3. Implantación y termalización

El haz polarizado de muones llega a la muestra con una energía entre 4-100 MeV, siendo mayor para los muones “en vuelo” que para los generados “en superficie”. Una vez implantados en la muestra, intercambian energía con ésta mediante diferentes procesos, hasta que se paran (termalización). Es necesario destacar que, al contrario de las técnicas basadas en la dispersión de rayos X o neutrones, los muones no atraviesan la muestra y salen de ella. La energía de los muones incidentes es suficiente para ionizar átomos de la muestra y crear vacantes, lo que reduce la energía al rango de los keV. A continuación, disminuyen su energía mediante sucesivas capturas y pérdidas de electrones con la muestra. Al igual que los protones, los muones positivos presentan una elevada tendencia a unirse a electrones para disminuir su energía [73]. Por último, los muones sufren choques inelásticos con los átomos de la muestra, hasta que únicamente poseen una energía de unos cuantos eV. En el caso de muestras conductoras, finalmente el muón se rodea de una nube electrónica procedente de la banda de conducción del material. Si la muestra presenta átomos con pares de electrones no compartidos, los muones se situarán en posiciones próximas a dichos iones. En compuestos orgánicos con enlaces insaturados, el muón rompe dichos enlaces y se une dando lugar a especies orgánicas catiónicas. Cuando la muestra es aislante, existe una elevada tendencia a la formación del muonio. Este, a su vez, en compuestos insaturados, puede dar lugar a radicales. La presencia de muonio nunca ha sido observada experimentalmente en metales, y la probabilidad de que se forme en óxidos es muy limitada.

Resulta fundamental destacar que las interacciones que tienen lugar entre los muones incidentes y la muestra durante la termalización son principalmente de tipo electrostático, por lo que no suele ocurrir una pérdida significativa de polarización. Este hecho permite conocer la dirección inicial del momento magnético de cada muón justo antes de su interacción con el campo magnético local. Dicha interacción es la responsable de proporcionar información muy valiosa sobre la muestra de estudio (como se comentará en la sección siguiente). Únicamente la aplicación de un campo magnético transversal produce una desviación significativa del haz de muones con respecto a su dirección inicial. Además, es importante indicar que el proceso de

termalización sucede en un intervalo de tiempo relativamente corto (10^{-9} - 10^{-10} s), por lo que el número de muones que decaen antes de llegar a pararse es muy pequeño. Por último, los muones tienden a localizarse finalmente en posiciones alejadas de la zona inicial de la muestra, la cual sufrió daño al incidir el haz de muones (debido a la ionización y creación de vacantes previamente mencionada). Este hecho permite estudiar una zona de material no dañada por irradiación con muones. Cálculos en metales indican que los muones se localizan a una distancia aproximada de 1 μm respecto a la mencionada zona dañada de la muestra.

2.2.7.4. Precesión, decaimiento y detección

Una vez los muones poseen apenas unos eV de energía, se localizan en determinadas posiciones del material. La interacción eléctrica con los constituyentes de la muestra va a determinar qué posiciones ocupan finalmente los muones dentro de ella. Además, las barreras de potencial eléctrico entre las diferentes posiciones posibles influirán de forma notable en la posible difusión de los muones de unas a otras. La comparación del proceso de difusión de muones y protones dentro de un mismo material permite proponer y validar modelos sobre las vibraciones de sus átomos, y sobre los electrones de conducción en materiales conductores. Este posible fenómeno de difusión depende de la activación térmica. A bajas temperaturas, el uso de partículas más ligeras que los protones abre la posibilidad de observar efectos de difusión cuántica [73].

Los muones no presentan una distribución espacial de carga ($S_{\mu} = 1/2$) y, por consiguiente, no se acoplan con posibles gradientes de campo eléctrico dentro de la muestra. Sin embargo, si presentan un elevado momento magnético, los que les hace susceptibles de interactuar con campos magnéticos locales presentes en su misma posición. De hecho, los muones son considerados como sensores locales muy sensibles a campos magnéticos. En efecto, es esta interacción de tipo magnético la que permite obtener información extremadamente útil sobre la muestra de interés. Esta interacción se encuentra representada por el siguiente hamiltoniano:

$$H_{\text{mag}} = - m_{\mu} \cdot B_{\text{loc}} = - \gamma_{\mu} \hbar S_{\mu} B_{\text{loc}} \quad (2.61)$$

en donde “ m_μ ” corresponde al momento del muón, “ B_{loc} ” el campo magnético local presente en la posición del muón, “ γ_μ ” la razón giromagnética del muón (ver Tabla 2.4), $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ donde “ h ” es la constante de Planck, y “ S_μ ” el operador momento magnético del muón. El campo magnético local puede tener origen electrónico y/o nuclear, y presenta varias contribuciones [74]:

$$B_{loc} = B_{con} + B_{dip} + B_{trans} + B_{ext} \quad (2.62)$$

en donde “ B_{con} ” indica el campo magnético debido a la interacción de contacto de Fermi procedente de la densidad electrónica presente en la posición del muón, “ B_{dip} ” el campo magnético dipolar debido a los momentos magnéticos presentes en la muestra, “ B_{trans} ” es el campo hiperfino transferido, y “ B_{ext} ” el campo magnético externo. A su vez, el campo magnético dipolar “ B_{dip} ” se puede subdividir en:

$$B_{dip} = B_{dip'} + B_{Lor} + B_{dem} \quad (2.63)$$

Para facilitar el cálculo de la contribución dipolar (B_{dip}) se construye la esfera de Lorentz, que incluye los vecinos más cercanos y los segundos vecinos de la posición ocupada por el muón. El campo magnético dipolar interior a dicha esfera se denomina “ $B_{dip'}$ ”, y se puede anular en función de la simetría espacial de los mencionados vecinos. El resto de la muestra situada fuera de la esfera de Lorentz se trata como un continuo, que incluye el campo magnético de Lorentz ($B_{Lor} = -(\mu_0/3)M_s$, donde “ M_s ” es la magnetización de saturación de la muestra), y el campo demagnetizante ($B_{dem} = -N \langle M \rangle$, donde “ N ” es el factor demagnetizante que depende de la geometría de la muestra, y $\langle M \rangle$ la magnetización neta en la muestra [75]). Estos dos últimos términos carecen de gran importancia en muestras diamagnéticas o paramagnéticas débiles, y se cancelan mutuamente en muestras de geometría esférica.

Como puede observarse en la Figura 2.13a, el campo magnético local ejerce un torque sobre el momento magnético del muón, originando un movimiento de precesión de éste último que describe un cono alrededor del mencionado campo magnético. La frecuencia de precesión de Larmor (ν_μ) resulta ser directamente proporcional a la magnitud de “ B_{loc} ”, de acuerdo con:

$$\omega_{\mu} = 2 \pi \nu_{\mu} = \gamma_{\mu} B_{loc} \quad (2.64)$$

en donde los diferentes parámetros poseen el significado mencionado con anterioridad.

Al cabo de un cierto tiempo, gobernado por el tiempo de vida media del muón ($\tau_{\mu} \approx 2.19 \mu\text{s}$), éste decae emitiendo un positrón (e^{+}), un neutrino del positrón (ν_e) y un antineutrino del muón ($\bar{\nu}_{\mu}$), ver Figura 2.14. La diferente distribución de los momentos lineales de las tres partículas elementales resultantes permite que se emitan positrones en un intervalo de energías. Debido a la falta de conservación de la paridad en las interacciones débiles, el positrón se emite preferentemente a lo largo de la dirección del momento magnético del muón en el momento de su decaimiento, que puede visualizarse en la Figura 2.13b.

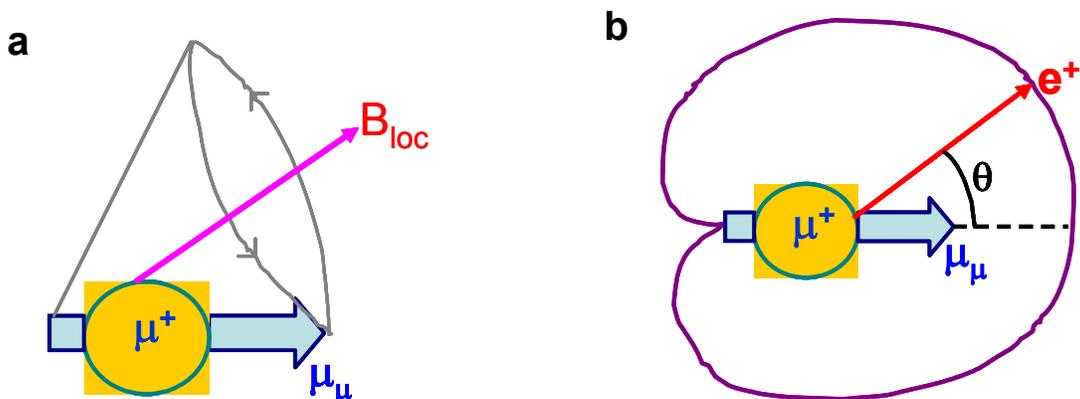


Figura 2.13. (a) Precesión de Lamor del momento magnético del muón (μ_{μ}) alrededor del campo magnético local presente en su posición (B_{loc}), (b) Función de distribución de probabilidad angular de la emisión del positrón con respecto a la dirección del momento del muón en el instante de su decaimiento.

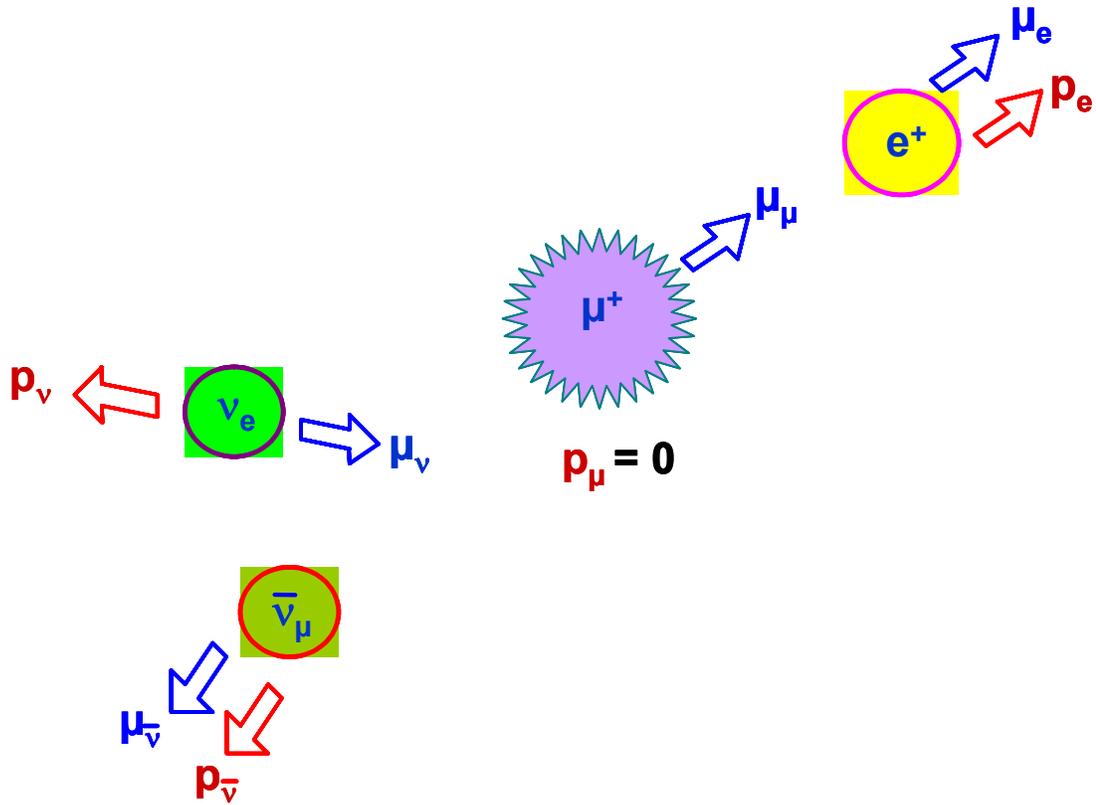


Figura 2.14. Proceso de decaimiento del muón ($\tau_{\mu} \approx 2.19 \mu\text{s}$), para dar lugar a un positrón (e^{+}), un neutrino del positrón (ν_e) y un antineutrino del muón ($\bar{\nu}_{\mu}$). Se indica la dirección del momento lineal (p) y magnético (μ) de cada partícula elemental implicada en este proceso.

La función de distribución de probabilidad angular de la emisión del positrón es asimismo proporcional a:

$$W(\theta) d\theta \propto (1 + a \cos\theta) d\theta \quad (2.65)$$

en donde “ θ ” indica el ángulo formado por la dirección del momento magnético del muón en el instante de su decaimiento y la dirección del correspondiente positrón emitido, mientras que “ a ” se conoce como “asimetría inicial”, la cual toma un valor de $a = 1$ para los positrones más energéticos [74]. Los detectores de positrones poseen una baja resolución en energías, por lo que el valor de la asimetría inicial a considerar es $a = 1/3$, correspondiente a todos los positrones emitidos. Debido a la eficacia de los distintos detectores y al ángulo sólido que cubren, normalmente $a \approx 0.20$. Los positrones emitidos son detectados por contadores de centelleo, que

llevan acoplado un tubo fotomultiplicador. Dichos positrones son lo suficientemente energéticos (≈ 30 MeV) como para no ser absorbidos de forma significativa por criostatos, hornos, u otros entornos de muestra empleados en los experimentos.

2.2.7.5. Funciones de depolarización

La Figura 2.15 muestra los componentes principales de un equipo de Rotación-Relajación de Muones. El haz de muones polarizado se implanta en la muestra sin pérdida significativa de polarización durante su termalización. La interacción posterior de los muones en la muestra con el campo magnético local presente en sus posiciones produce una precesión del momento magnético del muón. Es también posible la aplicación de un campo magnético paralelo (campo longitudinal) o perpendicular (campo transversal) a la dirección inicial de la polarización del haz de muones incidente en la muestra. Los positrones emitidos, preferentemente en la dirección del momento magnético del muón, son recogidos en los detectores anterior y posterior.

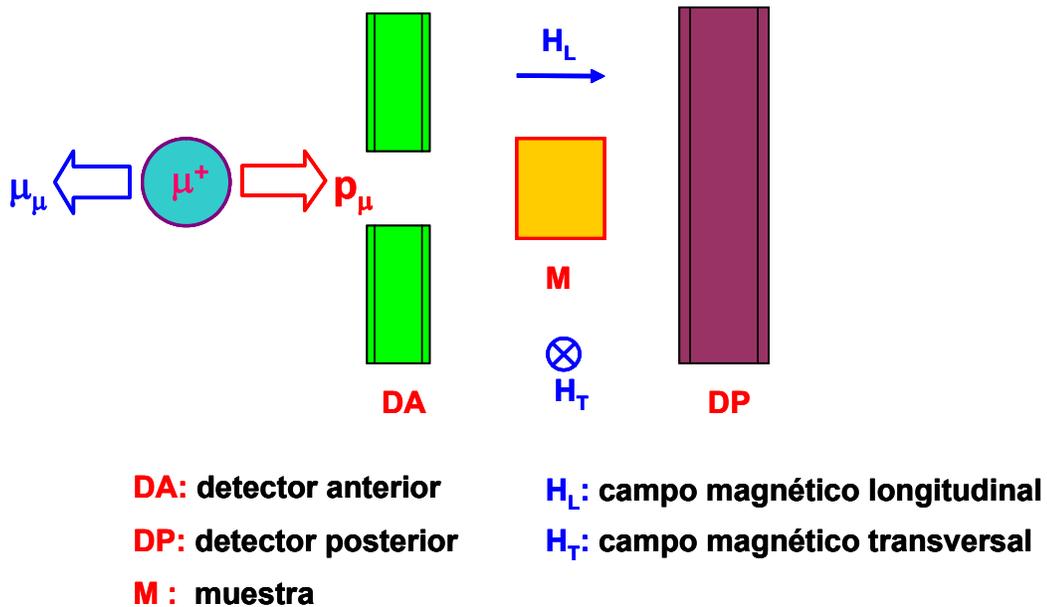


Figura 2.15. Componentes de un equipo de Rotación-Relajación de Muones.

El número de positrones detectados en función del tiempo en cada uno de los detectores se representa en un histograma (ver Figura 2.16a), y puede ser descrito a partir de la siguiente expresión:

$$N_{e^+}^{A,P} = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_\mu}} [1 + a P_\alpha(t) \cos \phi_{\text{det}}] + b_{\text{elec}} \quad (2.66)$$

en donde “ N_0 ” es una constante, “ τ_μ ” el tiempo de vida media del muón, y “ b_{elec} ” corresponde a la contribución del fondo independiente del tiempo. El ángulo “ ϕ_{det} ” da cuenta de la posición de cada uno de los detectores con respecto a la dirección inicial de la polarización del haz de muones. Dicho ángulo equivale a $\phi_{\text{det}} = 0, 180^\circ$ para los detectores anterior y posterior, respectivamente. “ $a P_\alpha(t)$ ” se denomina función de depolarización del spin del muón o asimetría, ya que “ a ” es la asimetría inicial mencionada anteriormente (ecuación 2.65) y “ $P_\alpha(t)$ ” la función de depolarización normalizada [76]. El subíndice “ α ” se refiere a la dirección del espacio a lo largo de la cual se mide la polarización del haz de muones (S_μ). El campo magnético externo siempre se aplica a lo largo de la dirección “ Z ”. Esto implica que en experimentos en ausencia de campo externo o con un campo longitudinal, se determina $P_z(t)$. En el caso de aplicación de un campo transversal, tanto $P_x(t)$ como $P_y(t)$ contienen la misma información, con una diferencia en cuanto a la fase.

La representación del número de positrones en función del tiempo permite obtener la función de la depolarización del haz de muones “ $a P_\alpha(t)$ ”, la cual representa la variación con el tiempo de la polarización “ S_μ ” del mencionado haz. Dicha variación se origina en la interacción del momento magnético de cada muón con el campo magnético local presente en su posición. Por lo tanto, se obtiene información valiosa sobre la distribución espacial y/o temporal de los campos magnéticos que interaccionan con los muones. Diferentes fenómenos químicos o físicos en la muestra dan lugar a diferentes funciones de distribución de campos magnéticos locales ($D(B_{\text{loc}})$).

Si el momento magnético del muón no interacciona con ningún campo magnético, la dependencia del número de positrones emitidos con el tiempo refleja el decaimiento exponencial representado por $e^{-\frac{t}{\tau_\mu}}$. Por el contrario, si existe un único campo magnético local (interno o externo) en todas las posiciones de la muestra ocupadas por los muones, se produce un movimiento de precesión constituido por los momentos magnéticos de todos los muones implantados en la muestra que giran en fase. Este efecto se manifiesta en la presencia de oscilaciones superpuestas con el mencionado decaimiento exponencial en el histograma de positrones, ver Figura 2.16a. Resulta conveniente, no obstante, descontar el fondo independiente del tiempo y la dependencia exponencial de la señal experimental, obteniéndose de esta forma únicamente la función de depolarización “ $a P_\alpha(t)$ ”, en la que aparecen las oscilaciones debidas al movimiento de rotación descrito (ver Figura 2.16b).

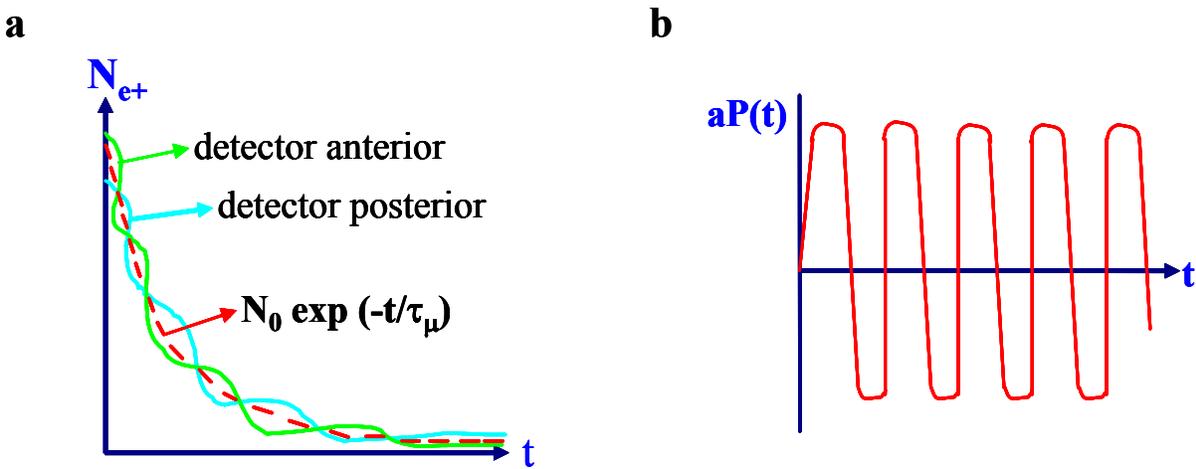


Figura 2.16. (a) Número de positrones detectados en función del tiempo en los detectores anterior y posterior, (b) función de depolarización del haz de muones resultante.

La frecuencia de las oscilaciones se puede relacionar con la magnitud del campo magnético local, según la ecuación 2.64 ($\omega_{\mu} = \gamma_{\mu} B_{loc}$). En este caso, la función de depolarización correspondiente al fenómeno de rotación presenta la forma:

$$P_{\alpha}(t) = \cos^2\theta + \sin^2\theta \cos(\omega_{\mu} t) \quad (2.67)$$

Esta expresión describe la forma de cono que sigue la trayectoria del momento magnético del muón alrededor del campo magnético local. En efecto, la componente del momento magnético del muón paralela al campo local no sufre variación con el tiempo, mientras que la perpendicular varía de acuerdo con “ $\cos(\omega_{\mu} t)$ ”. Este resultado constituye el principio básico sobre el que se fundamenta la técnica de Rotación-Relajación de Muones.

La forma de la función de depolarización descrita en la ecuación (2.67) se observa en materiales magnéticos cuando los muones ocupan una única posición cristalográfica, y se dispone de un monocristal. En el caso de muestras policristalinas, se debe realizar un promedio de la ecuación (2.67) sobre todas las posibles orientaciones del campo magnético local con respecto a la polarización del haz de muones. Cuando la muestra no presenta ningún tipo de textura, se obtiene:

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega_{\mu} t) \quad (2.68)$$

En esta expresión, es la componente que varía con el tiempo la que nos proporciona información sobre la muestra, al considerar la interacción del campo magnético local con el momento magnético de los muones. Si la precesión resultante es demasiado rápida respecto a la resolución temporal del equipo, la correspondiente oscilación se promedia a cero y no se observa experimentalmente. De esta forma, en una transición de fase magnética, se esperaría una pérdida de 2/3 de la asimetría inicial a medida que la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de orden magnético.

En muchas ocasiones, se observa una distribución espacial de campos locales en la muestra. Esta distribución puede ser debida a diferentes posiciones cristalográficas (o moleculares) ocupadas por los diferentes muones, o a posiciones cristalográficamente

equivalentes pero con diferentes entornos magnéticos. Como consecuencia de ello, el momento magnético de diferentes muones precesan con una frecuencia ligeramente diferente y, como resultado, las oscilaciones presentes en la función de depolarización quedan amortiguadas. La presencia de un conjunto de frecuencias procedente haz de muones puede ser determinada de forma inmediata al realizar la transformada de Fourier de la función de depolarización obtenida experimentalmente. En general, para obtener la función de depolarización resultante de una distribución de campos locales determinada, se debe sumar la contribución de cada uno de dichos valores del campo local, resultando la siguiente expresión:

$$P_{\alpha}(t) = \int S_{\mu,\alpha}(t, \mathbf{B}_{loc}) D(\mathbf{B}_{loc}) d\mathbf{B}_{loc} \quad (2.69)$$

en donde $S_{\mu,\alpha}(t, \mathbf{B}_{loc})$ representa la proyección de un vector unitario paralelo al momento magnético del muón a lo largo del eje α de medida, y $D(\mathbf{B}_{loc})$ la distribución de campos locales en la muestra. Por lo tanto, como cada fenómeno químico o físico en la muestra origina una distribución de campos locales, es posible obtener información muy útil de las propiedades químicas o físicas del sistema de estudio a partir de la función de depolarización del haz de muones determinada experimentalmente.

En general, posibles variaciones temporales o espaciales del campo magnético local dan lugar a una pérdida de polarización o relajación del haz de muones. La variación espacial acaba de ser descrita. La contribución temporal puede ser debida a procesos de difusión de los muones dentro de la muestra antes de su decaimiento (depende de las barreras de potencial de las diferentes posiciones disponibles), y/o a variaciones de la magnitud o dirección de los diferentes campos locales presentes en los diferentes sitios del muón. En el caso de materiales magnéticos, este último tipo de variación puede provenir de variaciones de los momentos magnéticos de los diferentes iones de la red (por ejemplo, efectos del campo del cristal en iones de tierras raras), fluctuaciones paramagnéticas u ondas de spin. En estos casos de fenómenos de relajación, se observan experimentalmente funciones de depolarización de tipo exponencial, cuando las mencionadas fluctuaciones temporales son lo suficientemente rápidas en comparación con la frecuencia de precesión del muón. Para experimentos en ausencia de campo o campo externo longitudinal, se tiene [77]:

$$P_z(t) = \exp(-\lambda_z t) \quad (2.70)$$

en donde “ λ_z ” se denomina velocidad de relajación, y contiene información de interés sobre la muestra estudiada, ya que:

$$\lambda_z = 2 \gamma_\mu^2 \langle B_\mu^2 \rangle / \nu \quad (2.71)$$

siendo “ ν ” la frecuencia de fluctuación del campo magnético local, mientras que $\langle B_\mu^2 \rangle$ caracteriza la distribución estática de campos locales. Por lo tanto, a partir de la función de depolarización se obtiene información sobre la dinámica de campos magnéticos internos en la muestra.

Por último, mencionar que existen dos posibles estructuras temporales del haz de muones: pulsada y quasi-continua, las cuales traen consigo varias ventajas e inconvenientes con respecto a la realización de los propios experimentos, y al posterior análisis de datos. Los haces pulsados (por ejemplo, en ISIS facility, Rutherford Appleton Laboratory, Inglaterra) permiten el estudio de campos locales pequeños (incluso de 0.04mT, correspondientes a contribuciones dipolares de momentos magnéticos nucleares) y de fenómenos dinámicos lentos (frecuencias inferiores a 5 MHz), al presentar un valor muy reducido del fondo ($b_{elec} \approx 0$). También es importante indicar que la separación entre pulsos (≈ 30 ms) es significativamente mayor que el tiempo de vida media del muón ($\approx 2.19 \mu s$), lo que permite que la mayoría de los muones implantados en un pulso hayan decaído antes de la llegada de un segundo pulso. Por el contrario, la anchura del pulso de muones conduce a una incertidumbre en el tiempo de implantación, lo que impide la observación de campos magnéticos elevados y fenómenos dinámicos rápidos. Esta limitación no está presente en un haz de muones quasi-continuo (disponible, por ejemplo, en el Paul Scherrer Institute, Suiza), al conocer con mucha mayor exactitud el tiempo de implantación de cada muón en la muestra. En efecto, se pueden así determinar campos locales de hasta ≈ 3 T. Debido a los valores normalmente elevados de los momentos magnéticos asociados a los iones de tierras raras, es de esperar que los campos magnéticos locales en los óxidos $RCrO_4$ sean elevados. Este hecho indica que es más adecuado realizar los experimentos de Rotación-Relajación de Muones en los mencionados compuestos empleando haces quasi-continuos. Durante el estudio de las

propiedades magnéticas de estos compuestos, se han llevado a cabo diversos experimentos en el Paul-Scherrer Institute (PSI) de Suiza. En concreto, los experimentos se realizaron en el equipo GPD (General Purpose Decay-Channel Spectrometer [78]), cuya fotografía aparece en la Figura 2.17.



Figura 2.17. Equipo GPD del Paul Scherrer Institute (Suiza) para la realización de experimentos de Rotación-Relajación de Muones.

2.2.8. Calor Específico

El calor específico de una sustancia se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a una unidad de masa de dicha sustancia para elevar en un grado su temperatura. El interés por el calor específico surgió al estudiar fenómenos que ocurren a bajas temperaturas, ya que la capacidad térmica del aparato de medida debía ser considerada en el sistema de refrigeración. Sin embargo, pronto se demostró que la medida experimental del calor específico de diferentes sustancias podía proporcionar información sobre vibraciones de la red, distribuciones electrónicas, niveles de energía en materiales magnéticos, etc. De hecho, Einstein demostró que se manifestaban efectos cuánticos en el calor específico a bajas temperaturas.

Si se mantienen constantes las propiedades x, y, \dots del sistema mientras se le suministra el calor requerido para producir un aumento de su temperatura “ dT ”, el calor específico se obtiene mediante [79]:

$$c_{x,y,\dots} = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{x,y,\dots} \quad (2.72)$$

El primer principio de la Termodinámica indica que el calor suministrado a dicha sustancia (dQ) se emplea en aumentar su energía interna (dE) y en realizar un trabajo (dW):

$$dQ = dE + dW \quad (2.73)$$

Si consideramos a su vez el segundo principio de la Termodinámica, que relaciona el calor suministrado al sistema (dQ) con la variación de entropía experimentada (dS):

$$dQ = TdS \quad (2.74)$$

En el caso de fluidos ideales, en los cuales la presión resulta ser isotrópica, el trabajo realizado por el sistema implica una expansión (dV) venciendo la presión (p) del sistema:

$$dW = pdV \quad (2.75)$$

Por su parte, el estado del sistema queda descrito por tres variables: temperatura, presión y volumen, las cuales se encuentran relacionadas entre sí. En cualquier proceso únicamente dos de ellas pueden ser variadas de forma independiente. Debido a que el calor suministrado al sistema supone un aumento de su temperatura, el correspondiente calor específico, según el proceso se realice a presión o volumen constante, puede ser determinado mediante las expresiones:

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.76)$$

$$c_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (2.77)$$

En el caso de sólidos, el trabajo puede implicar un cambio de dimensiones y de forma. De hecho, en teoría se podría definir un calor específico para la variación de la componente de la tensión o deformación a lo largo de cada dirección. En la práctica, se emplean en su lugar los calores específicos a presión o temperatura constante, los cuales siguen las mismas relaciones termodinámicas que en el caso de líquidos o gases.

La tercera ley de la Termodinámica especifica que el calor específico de cualquier sustancia tiende a cero al aproximarse al cero absoluto de temperaturas, lo que permite usar dicha temperatura como referencia en cualquier cálculo termodinámico. De hecho, la entropía de un sistema en equilibrio termodinámico tiende también a cero al disminuir la temperatura, lo que permite expresar la entropía a cualquier otra temperatura “T” como:

$$S(T) = \int_0^T \left(\frac{C}{T} \right) dT \quad (2.78)$$

El conocimiento de los niveles de energía de una sustancia y la población relativa de cada uno de ellos permiten obtener la energía interna del sistema y, seguidamente, el valor del calor específico de dicha sustancia a una temperatura determinada. La Termodinámica Estadística permite establecer la conexión entre el nivel atómico donde se generan los mencionados niveles de energía y el valor de una propiedad macroscópica como es el calor específico. Así pues, una vez conocidos los “i” niveles de energía del sistema, junto con sus correspondientes valores de la energía (E_i) y de la degeneración (g_i), es posible obtener el valor de la función de partición (Z), según:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right) \quad (2.79)$$

a partir de la cual se puede calcular de forma inmediata la energía (E) del sistema de estudio:

$$E = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right)}{Z} \quad (2.80)$$

y el correspondiente calor específico:

$$c = \frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (2.81)$$

Por lo tanto, la medida experimental del calor específico permite comprobar la validez de un modelo teórico del sistema. De hecho, cualquier fenómeno que dependa de la temperatura puede contribuir al calor específico. Resulta entonces de gran importancia conocer los posibles modos de excitación térmica del sistema en estudio para poder determinar las posibles contribuciones. La suma de tales contribuciones constituye el valor del calor específico a cada temperatura. Algunos de estos modos pueden ser excitados en cualquier rango de temperaturas, por lo que sus correspondientes contribuciones se deben observar experimentalmente a cualquier temperatura. Entre ellos se encuentran las vibraciones de la red en torno a sus posiciones de

equilibrio (fonones), que se encuentran descritas en los modelos de Einstein y Debye. Según este último modelo, la contribución de los fonones al calor específico varía en función de T^3 a bajas temperaturas. Además, hay que tener en cuenta la contribución debida a los electrones de conducción en materiales metálicos, la cual resulta ser directamente proporcional a la temperatura [55].

Existen otros modos que únicamente son excitados en un determinado intervalo de temperaturas, por lo que su contribución al calor específico es significativa sólo en dicho intervalo. Este es el caso de las contribuciones debidas a transiciones magnéticas, o a excitaciones de niveles energéticos de átomos aislados. Estas últimas, cuya manifestación en el calor específico se conoce como “anomalía Schottky”, pueden originarse en niveles nucleares (debidos, por ejemplo, a la interacción hiperfina del momento magnético nuclear y la nube electrónica del correspondiente átomo) o electrónicos (como pueden ser los debidos a desdoblamientos del campo del cristal o al efecto Zeeman). Estas contribuciones normalmente suelen aparecer a bajas temperaturas, donde las contribuciones de la red y electrónica son relativamente pequeñas. Por lo tanto, mediante la sustracción de estas dos últimas contribuciones del calor específico total, es posible estudiar detalles del orden magnético (presencia de posibles interacciones a corto alcance, exponentes críticos o estimación de integrales de intercambio), interacciones hiperfinas, niveles del campo del cristal en iones de tierras raras, etc. Normalmente, para llevar a cabo este tipo de estudio, resulta imprescindible poseer a su vez información complementaria procedente de otras técnicas físicas.

Los métodos experimentales posibles para la medida del calor específico de un sólido se clasifican en adiabáticos y no adiabáticos (o dinámicos). El método que se ha empleado en este trabajo para medir la variación del calor específico con la temperatura y el campo magnético aplicado de algunos compuestos RCrO_4 , es el denominado “método de relajación térmica” [80]. Este método se encuentra clasificado dentro de los no adiabáticos. Se realizaron las medidas en un equipo Quantum Design PPMS. En él, la muestra se sujeta a una placa de zafiro mediante grasa Apiezon N. Se determina el calor específico a presión constante. Para ello, se suministra a la muestra una cantidad de calor conocida durante un tiempo determinado, mientras su entorno se mantiene de forma independiente a temperatura constante. La muestra llega a alcanzar un valor constante de temperatura superior a la temperatura inicial, ya que el calor por unidad de tiempo que fluye de la muestra a su entorno es igual al que se le suministra mediante el componente

calefactor del equipo. En ese momento, se mide el proceso de relajación. En este proceso, la temperatura de la muestra disminuye al fluir calor de la muestra a un baño termostático del equipo. La variación de la temperatura de la muestra con el tiempo resulta ser de tipo exponencial, y se encuentra caracterizada por un tiempo de relajación (τ), el cual interviene en el cálculo de la capacidad calorífica total debida a la muestra y la “addenda” (placa de zafiro, resistencia del elemento calefactor, termómetro y grasa Apiezon). La capacidad calorífica total se determina mediante:

$$c = \tau \frac{P}{\Delta T} \quad (2.82)$$

en donde “P” representa la potencia suministrada y “ ΔT ” el aumento de temperatura experimentado por la muestra. En el caso que el contacto térmico entre la muestra y la placa de zafiro no sea adecuado, no se encontrarán ambos a la misma temperatura durante todo el proceso de medida. Como consecuencia, la curva de relajación vendrá descrita por una suma de dos exponenciales, caracterizadas cada una por un tiempo “ τ ” de relajación. Dichos tiempos participan en el cálculo posterior de la capacidad calorífica total. Para determinar el calor específico de la muestra, resulta necesario medir de forma separada el resto del equipo (“Addenda”), y descontar sus correspondientes valores del calor específico total.

2.2.9. Depolarización de neutrones

2.2.9.1. Introducción

En la técnica de Depolarización de neutrones en tres dimensiones, se determina experimentalmente el cambio del vector de polarización de un haz de neutrones inicialmente polarizado, al ser transmitido a través de una muestra magnética. Dicho cambio es originado por la interacción del momento magnético de los neutrones del haz con la inducción magnética local presente en las diferentes posiciones del volumen de la muestra sobre el que se transmite el haz de neutrones. Por lo tanto, esta técnica es sensible a inhomogeneidades magnéticas presentes en diferentes tipos de materiales. De hecho, se han obtenido resultados relevantes en materiales tales

como ferromagnéticos, antiferromagnéticos, metamagnéticos, superconductores, aleaciones con impurezas magnéticas, ferrofluidos, aceros, etc. [81]. La Depolarización de neutrones resulta adecuada cuando la longitud de correlación magnética se encuentra en el rango de los micro- y sub-micrómetros, llegando hasta los ≈ 10 nm. Este hecho le confiere un carácter complementario a la Dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS), la cual posee un límite superior de sensibilidad que llega a décimas de micrómetro. Este límite es debido a la falta de resolución del SANS a esos relativamente altos valores de longitud de correlación. Además, el empleo de neutrones polarizados permite el estudio selectivo de inhomogeneidades de tipo magnético. En el caso concreto de materiales ferromagnéticos, es posible llevar a cabo un estudio detallado de su estructura en dominios magnéticos, tanto desde el punto de vista estático como dinámico [82].

Poco tiempo después del descubrimiento de la existencia del neutrón por J. Chadwick en 1932 [37], de la fisión nuclear en 1938 [39, 40] y de la medida experimental de su momento magnético [42], O. Halpern y T. Holstein describieron la teoría sobre la que se basa el fenómeno de depolarización en una dimensión de un haz de neutrones inicialmente polarizado, al ser transmitido a través de un material ferromagnético [83]. Esta teoría permitió la interpretación de los resultados posteriormente obtenidos por M. Burgy et al. en muestras de hierro sin magnetizar [84], así como los datos experimentales recogidos por H. Postma et al. en láminas metálicas de holmio [85]. De esta manera, fue posible determinar el tamaño promedio de los dominios magnéticos en los mencionados materiales. En los años setenta se produjeron avances significativos en esta técnica, al extenderse de una a tres dimensiones tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Existen actualmente dos tratamientos teóricos para explicar el fenómeno de depolarización: uno clásico inicialmente descrito por O. Halpern y T. Holstein y extendido a tres dimensiones por el grupo de Delft (Holanda), el cual atribuye la depolarización a sucesivas precesiones de Larmor de los momentos magnéticos del haz de neutrones alrededor de las inducciones magnéticas locales presentes en la muestra [86-88]. El segundo tratamiento, de tipo mecano-cuántico y desarrollado por el grupo de Leningrado (Rusia), considera el fenómeno de depolarización como consecuencia de la dispersión de bajo ángulo sufrida por el haz de neutrones al interactuar con la inducción magnética local en la muestra [89, 90]. Los resultados obtenidos en este trabajo en los óxidos RCrO_4 se han interpretado en base al tratamiento clásico mencionado. En él, inicialmente se tenía en cuenta tanto la forma de los dominios magnéticos como la posible correlación entre las magnetizaciones de los diferentes dominios en el efecto de

depolarización. Sin embargo, no es hasta principios de los años noventa cuando esta teoría se amplía para incluir posibles campos demagnetizantes en la muestra, así como la correlación entre la dirección de la magnetización y la forma de cada partícula magnética que compone la muestra objeto de estudio [91, 92].

2.2.9.2. Descripción del equipo

La Figura 2.18 muestra de forma esquemática los componentes principales de un equipo de Depolarización de neutrones en tres direcciones. Se encuentra formado por un polarizador y un analizador, dos componentes de rotación de la polarización y una pantalla magnética protectora alrededor de la muestra. El sistema de coordenadas que se ha adoptado es tal que la dirección x coincide con la dirección de transmisión del haz de neutrones, el eje z es paralelo al campo magnético aplicado, y el eje y es perpendicular al plano definido por los ejes x y z . Además en estos experimentos, es necesario emplear un criostato para poder enfriar la muestra por debajo de su temperatura de orden magnético. El primer componente de rotación permite ajustar la polarización del haz incidente a lo largo de cada uno de los tres ejes coordenados x , y , z . Mediante el empleo del segundo componente de rotación, situado a continuación de la muestra, es posible alinear cada componente x , y , z de la polarización del haz transmitido a lo largo del eje de magnetización del analizador. Dentro de cada componente de rotación, dos bobinas generan un campo magnético homogéneo en el plano y - z , el cual permite girar el vector de polarización en la dirección deseada. Hay que destacar que la dirección de la polarización transmitida por el analizador es opuesta a la del polarizador. La intensidad de los neutrones resultantes es finalmente detectada mediante dos contadores sucesivos de ^3He . El campo magnético externo es aplicado a través de una bobina de aluminio situada alrededor del criostato.

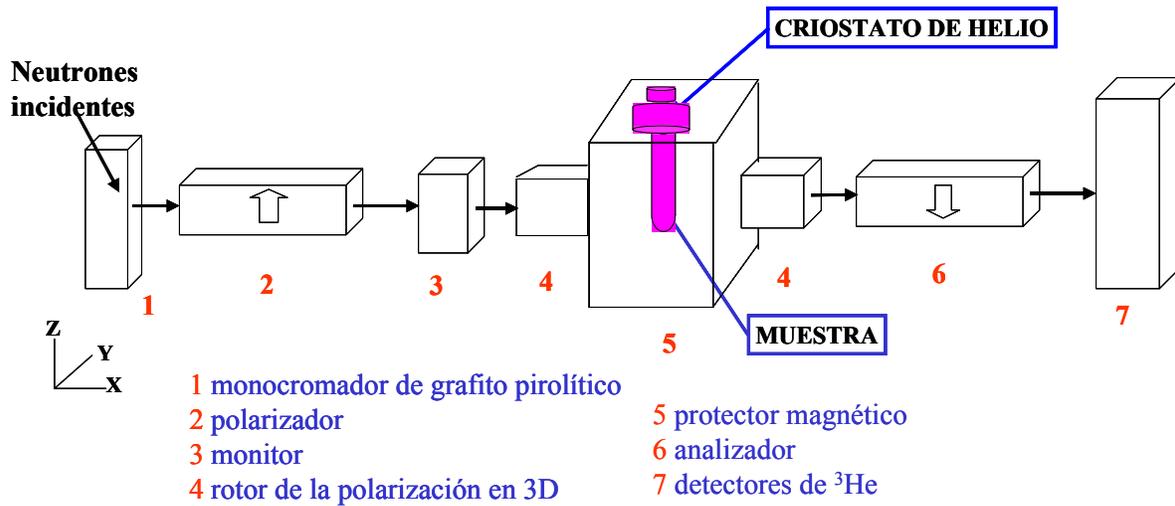


Figura 2.18. Componentes principales de un equipo de Depolarización de neutrones en tres dimensiones.

Los experimentos de Depolarización de neutrones en los óxidos RCrO_4 se realizaron el equipo denominado PANDA (Poly-Axis Neutron Depolarization Analyser), situado en el Interfacultair Reactor de Delft (Holanda), ver Figura 2.19. En este equipo, se emplea un monocromador de grafito pirolítico, que permite obtener un haz incidente de neutrones con una longitud de onda de $\lambda = 0.2 \text{ nm}$ y una dispersión de $\Delta\lambda/\lambda = 2 \%$. La polarización del mencionado haz incidente es del $\approx 98 \%$. Además, se sitúa un monitor de baja eficiencia en el haz entre el polarizador y el primer componente de rotación, para registrar posibles variaciones en la intensidad de neutrones debidas a fluctuaciones de la potencia del reactor nuclear. De este modo, el monitor mide el número de neutrones incidentes en la muestra, el cual puede emplearse para normalizar las intensidades medidas posteriormente en los detectores de ^3He [93].

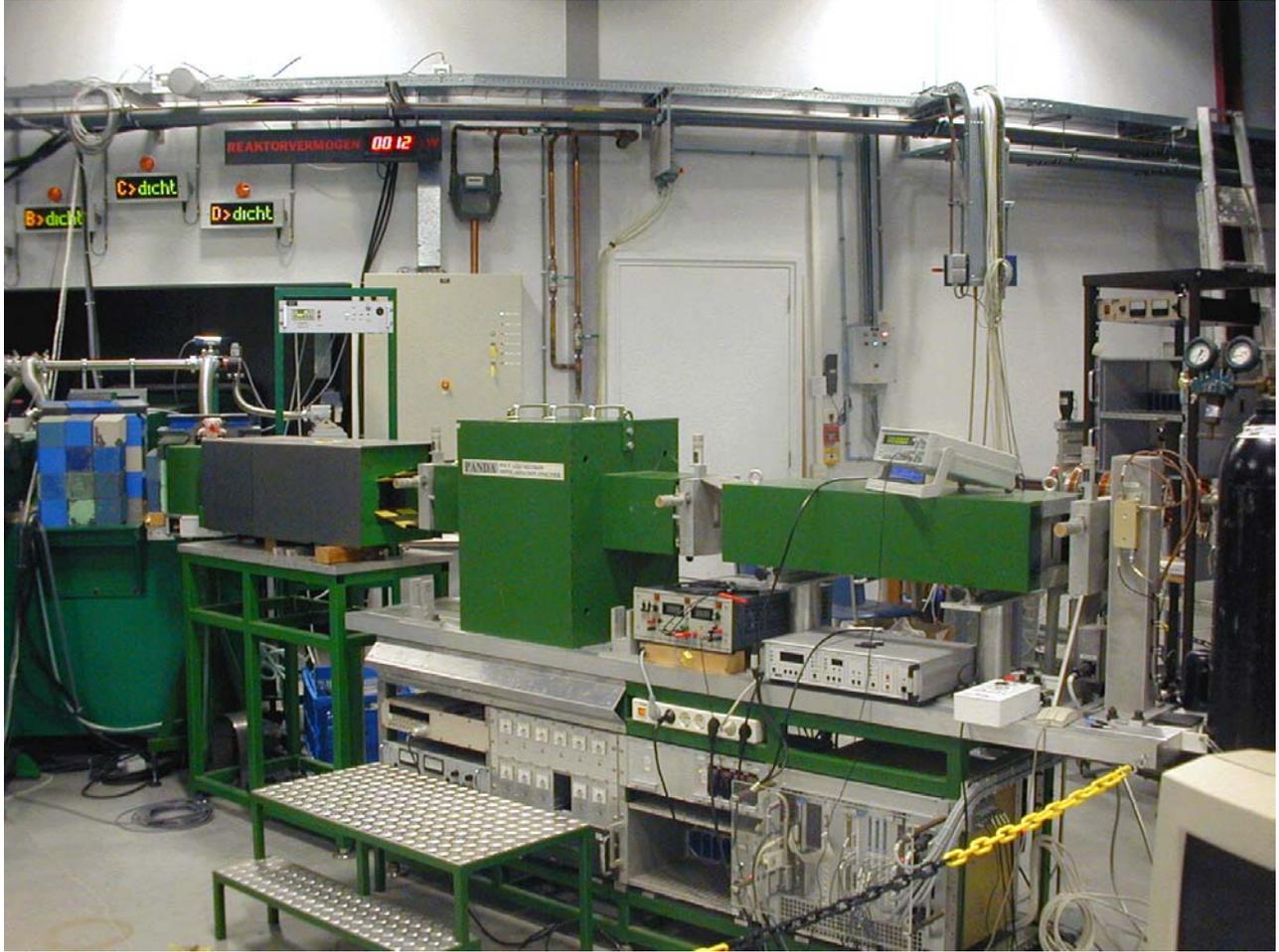


Figura 2.19. Equipo PANDA del Interfacultair Reactor Institute (Delft, Holanda), empleado para la realización de los experimentos de Depolarización de neutrones en tres dimensiones.

2.2.9.3. Consideraciones teóricas

El cambio en el vector de polarización del haz de neutrones transmitido a través de la muestra magnética se encuentra caracterizado por una matriz (3x3) de depolarización (**D**), de acuerdo con la expresión:

$$\mathbf{P}' = \mathbf{D} \cdot \mathbf{P} \quad (2.83)$$

en donde **P** y **P'** corresponden a los vectores de polarización inicial y final, respectivamente [82]. La matriz de depolarización contiene la información relevante sobre el estado micro-magnético

de la muestra objeto de estudio. Los nueve elementos de dicha matriz (D_{ij}) pueden ser medidos experimentalmente al emplear los dos componentes de rotación de la polarización. De hecho, es posible medir cada elemento de la matriz en dos formas complementarias mediante dichos componentes, dando lugar a las intensidades “ I_{ij} ” e “ I_{ij} ”. El promedio de ambas intensidades se denomina “ I_s ”. De esta manera, cada elemento de la matriz puede ser calculado según:

$$D_{ij} = (I_s - I_{ij}) / I_s \quad (2.84)$$

en donde $j = x, y, z$ representa la dirección a lo largo de la cual el haz incidente de neutrones es polarizado, mientras que $i = x, y, z$ corresponde a la dirección en la que se analiza la polarización resultante. Cuando el vector de polarización no sufre cambio alguno al ser transmitido a través de la muestra, la intensidad de neutrones medida en el detector será mínima (cero en condiciones ideales), dando lugar a $D_{ij} = 1$. Por el contrario, si el vector de polarización experimenta una rotación de π radianes, la intensidad detectada será máxima (idealmente $2I_s$) y, como consecuencia, $D_{ij} = -1$.

El objetivo de los experimentos de Depolarización de neutrones llevados a cabo en este trabajo en algunos óxidos $RCrO_4$, cuyos resultados aparecen recogidos en el Capítulo 9 de esta memoria, es el estudio de la estructura en dominios magnéticos que presentan estos compuestos por debajo de sus correspondientes temperaturas de orden magnético. El haz de neutrones polarizado es sensible a fluctuaciones en la inducción magnética local debidas a la presencia de los dominios magnéticos. Como consecuencia de dichas fluctuaciones, se produce una disminución del módulo del vector de polarización. Este fenómeno queda reflejado en la matriz de depolarización, a partir de la cual es posible obtener la respectiva matriz de correlación α_{ij} [94, 95]. Los parámetros de correlación (α_{ij}) contenidos en dicha matriz, que contienen la información importante sobre el estado magnético microscópico de la muestra, pueden ser expresados como:

$$\alpha_{ij} = \left\langle \int_0^{L_x} \Delta B_i(x,y,z) \Delta B_j(x+x',y,z) dx' \right\rangle \quad (2.85)$$

en donde “ ΔB_i ” indica la fluctuación de la inducción magnética local a lo largo de la dirección i , $\langle \dots \rangle$ representa el promedio espacial en el volumen de la muestra sobre el que se transmite el

haz de neutrones, y “ L_x ” es la longitud de transmisión del haz a través de dicha muestra. Cuando los dominios magnéticos se encuentran orientados al azar, la matriz de correlación es diagonal. En este caso, la traza de dicha matriz corresponde a la función de correlación magnética (ξ). En los óxidos $R\text{CrO}_4$ que hemos estudiado mediante esta técnica, se encuentran presentes estructuras ferro- o ferrimagnéticas a bajas temperaturas, y en ellos “ ξ ” se puede relacionar con el tamaño promedio de los dominios magnéticos (R). Por su parte, el valor de la función de correlación magnética puede ser obtenido de forma inmediata a partir del determinante de la matriz de depolarización, de acuerdo con:

$$\det(\mathbf{D}) = \exp(-2cL_x\xi) \quad (2.86)$$

donde $c = 2.15 \times 10^{29} \lambda^2 \text{ T}^{-2} \text{ m}^{-4}$. Como se mencionó en el apartado anterior, en los experimentos llevados a cabo en el equipo PANDA se empleó una longitud de onda constante de $\lambda = 0.2 \text{ nm}$ en todos los experimentos realizados en este trabajo.

Los experimentos de Depolarización de neutrones en tres dimensiones proporcionan además información sobre el promedio cuadrado de los cosenos direccionales de la variación de la inducción magnética local a lo largo de los tres ejes coordenados: γ_i [94, 95]. Estos cosenos direccionales constituyen una forma de cuantificar la textura magnética de la muestra a lo largo de las tres direcciones del espacio. Se encuentran relacionados con los elementos diagonales de la matriz de correlación, de acuerdo con:

$$\gamma_i = \alpha_{ii} / \xi \quad (2.87)$$

Los parámetros de correlación “ α_{ii} ” describen de forma efectiva la variación de la integral de línea de la inducción magnética orientada según el eje i a lo largo del camino recorrido por los neutrones, promediada sobre la sección transversal del haz. Por lo tanto, los parámetros “ γ_i ” indican qué fracción de la variación total de la inducción magnética (causada por los dominios magnéticos presentes en la muestra) está orientada a lo largo del eje i .

Cuando no se aplica ningún campo magnético externo, las tres componentes de la magnetización neta dentro de la muestra son iguales a cero: $\langle m_x \rangle = \langle m_y \rangle = \langle m_z \rangle = 0$, en donde $\langle m_i \rangle = \langle M_i \rangle / M_s$. En ausencia de una inducción magnética promedio en la muestra (para $\langle M \rangle =$

0), el vector de polarización del haz de neutrones no experimenta ningún efecto apreciable de rotación. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético, aparece una magnetización neta en la muestra en la dirección del campo aplicado. En esta situación, el vector de polarización rotará en el plano perpendicular a dicha rotación neta y, en consecuencia, aparecen valores no nulos en elementos no diagonales de la matriz de depolarización. En los experimentos de este trabajo, el campo magnético se aplica a lo largo del eje z de coordenadas. En este caso, la información sobre la rotación (φ) sufrida por el vector de polarización se puede obtener a partir de los elementos de la matriz de depolarización, según:

$$\varphi = \arctan[(D_{xy}-D_{yx})/(D_{xx}+D_{yy})] \quad (2.88)$$

La rotación del vector de polarización es, a su vez, proporcional a la longitud de transmisión (L_x) y a la magnetización neta ($\langle M \rangle$):

$$\varphi = \eta c^{1/2} f_M L_x \mu_0 \langle M \rangle \quad (2.89)$$

en donde “ f_M ” es la fracción magnética de la muestra, mientras que “ η ” es un factor geométrico que tiene en cuenta la influencia de las líneas de campo magnético externas a la muestra magnetizada. El producto de la fracción magnética (f_M) por la magnetización neta ($\langle M \rangle$) y la constante “ μ_0 ” da lugar a la inducción magnética neta en la muestra. Por lo tanto, mediante el empleo sucesivo de las ecuaciones (2.88) y (2.89) es posible obtener el valor de la magnetización neta inducida en la muestra.

2.3. Bibliografía

- [1] H. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322 (1963) 1
- [2] H. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322 (1963) 15
- [3] W. P. Doyle, I. J. Pryde, J. Inorg. Nucl. Chem. 38 (1976) 733
- [4] A. Roy, M. Chaudhury, K. Nag, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (4) (1978) 1243
- [5] H. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 323 (1963) 44
- [6] S. G. Manca, E. J. Baran, J. Phys. Chem. Solids 42(10) (1981) 923
- [7] V. S. Stubican, R. Roy, Z. Kristallogr. 119 (1963) 90
- [8] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, 1997
- [9] R. Ruíz Bustos, "Preparación a altas presiones y temperaturas de nuevos materiales tipo YBaCuO: rutenio y cromo en la reserva de carga", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2003
- [10] J. R. Gambino, C. J. Guare, Nature 198 (1963) 1084
- [11] M. A. de Schulten, Bull. Soc. Chim., Paris, 29 (1903) 723
- [12] M. Strada, G. Schwendimann, Gazz. Chim. Ital., 64 (1934) 662
- [13] A. Durif, F. Forrat, C. R. Acad. Sci. [Paris] 245 (1957) 1636
- [14] M. K. Carron, M. E. Mrose, K. J. Murata, Amer. Min. 43 (1958) 985
- [15] E. Broch, Z. Phys. Chem. 20B (1932) 345
- [16] W. O. Milligan, L. M. Watt, H. H. Rachford, J. Phys. Coll. Chem. 53 (1949) 227
- [17] M. D. Guo, A. T. Aldred, S. K. Chan, J. Phys. Chem. Solids 48(3) (1987) 229
- [18] A. Durif, Acta Cryst. 9 (1956) 471
- [19] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2649
- [20] R. C. L. Mooney, Acta Cryst. 9 (1956) 677
- [21] W. Fan, W. Zhao, L. You, X. Song, W. Zhang, H. Yu, S. Sun, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4399
- [22] J. J. Rubin, L. G. van Uitert, J. Appl. Phys. 37 (1966) 2920
- [23] Y. Terada, K. Shimamura, V. V. Kochurikhin, L. V. Barashov, M. A. Ivanov, T. Fukuda, J. Crystal Growth 167 (1996) 369
- [24] R. S. Feigelson, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 257

- [25] R. S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1967) 433
- [26] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* 155 (2) (1967) 178
- [27] W. Hintmann, G. Müller-Vogt, *J. Crystal Growth* 5 (1969) 274
- [28] S. H. Smith, B. M. Wanklyn, *J. Crystal Growth* 21 (1974) 23
- [29] T. Katsumata, H. Takashima, H. Ozawa, K. Matsuura, Y. Nobe, *J. Crystal Growth* 148 (1995) 193
- [30] J. M. Albelas, A. M. Cintas, “Curso de Ciencia y Tecnología de Materiales”, Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Madrid, 1990
- [31] G. W. Brindley, *Philos. Mag.* 36 (1945) 347
- [32] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151
- [33] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65
- [34] J. Rodríguez-Carvajal, en *Abs. of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, 1990*, p. 127
- [35] B. E. Warren, “X-ray Diffraction”, Dover Publications Inc., Nueva York, 1968
- [36] R. A. Young, “The Rietveld Method”, Oxford University Press, Oxford, 1995
- [37] J. Chadwick, *Proc. R. Soc. A* 136 (1932) 692
- [38] E. Rutherford, *Proc. R. Soc. A* 97 (1920) 374
- [39] O. R. Frisch, *Nature, Lond.*, 143 (1939) 276
- [40] L. A. Turner, *Rev. Mod. Phys.* 12(1) (1940) 1
- [41] W. N. Cottingham, D. A. Greenwood, “An Introduction to Nuclear Physics”, Cambridge University Press, 2^a ed., 2001
- [42] L. W. Alvarez, F. Bloch, *Phys. Rev.* 57 (1940) 111
- [43] J. M. Robson, *Phys. Rev.* 83 (1951) 349
- [44] E. Fermi, *Z. Phys.* 88 (1934) 161
- [45] G. L. Squires, “Introduction to the Theory of Neutron Scattering”, Cambridge University Press, Cambridge, 1978
- [46] S. W. Lovesey, “Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter”, International Series of Monographs 72, Oxford Science Publications, Oxford, 1987
- [47] “Magnetic Neutron Scattering (Proceedings of the Third Summer School on Neutron Scattering)”, Editor A. Furrer, World Scientific Pub. Co., Singapore, 1995

- [48] http://www-llb.cea.fr/spectros/spectros_e.html
- [49] <http://www.ill.fr/pages/science/IGroups/yb.pdf>
- [50] G. E. Bacon, "Neutron Physics", Wykeham Publications (London) Ltd., Londres, 1969
- [51] <http://nm.iri.tudelft.nl/meters/rks.html>
- [52] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, 1995
- [53] S. J. Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", Oxford Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, 2001
- [54] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", Thomson Learning, Inc., 1976
- [55] R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlín, 1986
- [56] J. Romero de Paz, "Oxidos RCaCrO_4 (R = Pr, Nd, Sm, Eu): estructura y propiedades magnéticas", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1998
- [57] R. L. Mössbauer, Z. Physik 151 (1958) 124
- [58] V. I. Goldanskii, R. H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Espectroscopy", Ed. Academic Press, 1968
- [59] L. May, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Ed. Adam Hilger, 1971
- [60] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Ed. Chapman and Hall Ltd., Londres 1971
- [61] G. A. Stewart, Materials Forum 18 (1994) 177
- [62] A. A. Moolenaar, "A ^{141}Pr Mössbauer Study of Praseodymium Compounds", Thesis, Delft (Holanda), 1994
- [63] E. B. Karlsson, "Solid State Phenomena, as seen by muons, protons, and excited nuclei", Oxford University Press, 1995
- [64] H. Albers-Scönberg, K. Alder, O. Braun, E. Heer, T. B. Novey, Phys. Rev. 91 (1953) 1287
- [65] B. Harmatz, T. H. Handley, J. W. Mihelich, Phys. Rev. 123 (1961) 1758
- [66] R. L. Rasera, A. Li-Scholz, Phys. Rev. B 1(5) (1970) 1995
- [67] C. D. Anderson, S. H. Neddermeyer, Phys. Rev. 50 (1936) 263
- [68] M. Conversi, E. Pancini, O. Piccioni, Phys. Rev. 68 (1945) 232
- [69] M. Conversi, E. Pancini, O. Piccioni, Phys. Rev. 71 (1947) 209
- [70] C. M. G. Lattes, H. Muirhead, G. P. S. Occhialini, C. F. Powel, Nature 159 (1947) 694
- [71] R. L. Garwin, L. M. Lederman, M. Weinrich, Phys. Rev. 105 (1957) 1415
- [72] S. J. Blundell, Contemp. Physics 40(3) (1999) 175

- [73] S. F. J. Cox, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 3187
- [74] L. Ash, G. M. Kalvius, J. Chappert, A. Yaouanc, O. Hartmann, E. Harlsson, R. Wäppling, *Physica* 130B (1985) 453
- [75] S. Chikazumi, “*Physics of Ferromagnetism*”, Oxford University Press, 2^a ed., 1999
- [76] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 9113
- [77] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, P. C. M. Gubbens, *Hyp. Interactions* 120-121 (1999) 31
- [78] <http://lmu.web.psi.ch/facilities/gpd/gpd.html>
- [79] E. S. R. Gopal, “*Specific Heats at Low Temperatures*”, Plenum Press, Nueva York 1966
- [80] R. Bachman, F. J. Disalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instr.* 43 (1972) 205
- [81] W. G. Williams, “*Polarized Neutrons*”, Clarendon Press, Oxford 1988
- [82] M. Th. Rekveldt, *Textures Microstruct.* 11 (1989) 127
- [83] O. Halpern, T. Holstein, *Phys. Rev.* 59 (1941) 960
- [84] M. Burgy, D. J. Hughes, J. R. Wallace, R. B. Heller, W. E. Woolf, *Phys. Rev.* 80 (1950) 953
- [85] H. Postma, H. Marshak, V. L. Sailor, F. J. Shore, C. A. Reynolds, *Phys. Rev.* 126 (1962) 979
- [86] M. Th. Rekveldt, *Z. Phys.* 259 (1973) 391
- [87] M. Th. Rekveldt, *J. Magn. Magn. Mat.* 1 (1976) 342
- [88] M. Th. Rekveldt, *J. de Phys. (Paris)* 38 (1977) C1-23
- [89] A. I. Okorokov, V. V. Runov, V. I. Volkov, A. G. Gukasov, *JETP* 42 (1975) 300
- [90] S. V. Maleyev, *J. de Phys. (Paris)* 43 (1982) C7-23
- [91] R. Rosman, M. Th. Rekveldt, *Z. Phys.* 79 (1990) 61
- [92] R. Rosman, H. Frederikze, M. Th. Rekveldt, *Z. Phys.* 81 (1990) 149
- [93] <http://nm.iri.tudelft.nl/meters/panda.html>
- [94] R. Rosman, M. Th. Rekveldt, *J. Magn. Magn. Mat.* 95 (1991) 319
- [95] R. Rosman, M. Th. Rekveldt, *Phys. Rev. B* 43(10) (1991) 8437

Capítulo 3

Efectos del campo del cristal

3.1. Introducción

En general, las contribuciones más importantes al hamiltoniano electrónico (H_{elec}) de un ión con electrones desapareados son:

$$H_{\text{elec}} = H_i + H_{\text{cc}} + H_{\text{so}} + H_{\text{ze}} \quad (3.1)$$

El término H_i corresponde al ión libre, y resulta de las interacciones electrostáticas electrón-electrón y electrón-núcleo. Los niveles de energía generados a partir de la configuración electrónica en cuestión siguen las reglas de Hund [1]. Las contribuciones H_{cc} y H_{so} provienen de los efectos del campo del cristal y del acoplamiento spin-orbita, respectivamente. La magnitud relativa de ambas interacciones depende del tipo de orbitales ocupados. Los orbitales 3d son externos y, por lo tanto, sufren en gran medida el efecto de los iones vecinos. Además, se dificulta el posible acoplamiento spin-orbita, al congelarse de forma efectiva el momento orbital parcial o totalmente. Por el contrario, los electrones en orbitales 4f se encuentran apantallados por la nube electrónica de los orbitales más externos 5s y 5p. Como consecuencia de ello, el campo del cristal puede ser tratado como una perturbación de los multipletes “J” obtenidos por el acoplamiento spin-orbita. Salvo en el caso de Sm^{3+} y Eu^{3+} , la separación entre multipletes “J” es significativamente mayor que el desdoblamiento producido por el efecto del campo del cristal,

por lo que los niveles generados por dicho efecto no presentan mezcla de funciones de onda de diferentes multipletes. El último término H_{ze} indica la interacción Zeeman de un campo magnético (aplicado o interno debido al orden magnético del propio compuesto) con el momento magnético electrónico.

En los óxidos $R\text{CrO}_4$ se encuentran presentes iones que constituyen ejemplos de los dos extremos en cuanto a la magnitud relativa de las interacciones debidas a efectos del campo del cristal y acoplamiento spin-orbita: el ión Cr^{5+} y los iones de tierra rara R^{3+} . A continuación, se describen brevemente ambos casos.

3.2. Niveles de energía del ión Cr^{5+}

El ión Cr^{5+} presenta un único electrón desapareado ($S = 1/2$) que ocupa un orbital de tipo 3d, dando lugar a un estado fundamental del ión libre del tipo 2D . El efecto del campo del cristal sobre el estado fundamental de un ión libre depende del tipo de iones que le rodeen y de la simetría que presente la disposición espacial de estos últimos.

Un caso ilustrativo a tal efecto lo constituye el ión Cr^{5+} en la estructura tipo zircón, en la cual cristalizan los compuestos $R\text{CrO}_4$ ($R = \text{Pr-Lu, Y}$). En esta estructura, el ión Cr^{5+} se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno en su primera esfera de coordinación formando un entorno tetraédrico. En el grupo puntual tetraédrico de mayor simetría (T_d), los orbitales 3d darían lugar a un doblete fundamental 2E y a un triplete 2T_2 como estado excitado. La separación energética entre ambos términos energéticos es del orden de $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, en la estructura zircón el tetraedro se encuentra alargado a lo largo del eje c , lo que reduce la simetría puntual a D_{2d} . Dicho alargamiento se manifiesta en una disminución de los ángulos O-Cr-O que bisecta el eje c con respecto al ángulo tetraédrico de 109.5° , mientras que los restantes cuatro ángulos O-Cr-O poseen valores mayores que el ángulo tetraédrico [2]. Más detalles sobre el tipo estructural zircón aparecen recogidos en los siguientes Capítulos. La simetría puntual D_{2d} tetragonal implica un desdoblamiento extra de los niveles energéticos 2E y 2T_2 , estabilizándose energéticamente el orbital $d_{x^2-y^2}$ frente al d_{z^2} . Sin embargo, los resultados de experimentos de resonancia paramagnética de spin (ESR), absorción polarizada y luminiscencia indican que el orbital d_{z^2} se encuentra ocupado en el estado fundamental, en lugar del orbital $d_{x^2-y^2}$ que se derivaba del efecto del campo del cristal al considerar los cuatro oxígenos en la primera esfera de

coordinación del ión Cr^{5+} . El diagrama de niveles generado se muestra en la Figura 3.1. Los cálculos ab initio basados en la Teoría del Funcional de Densidad revelan que esa inversión de energía de ambos orbitales proviene de la interacción del orbital d_{z^2} con dos iones de tierra rara a lo largo del eje c , situados a una distancia de 3.13 Å del átomo de cromo [3, 4].

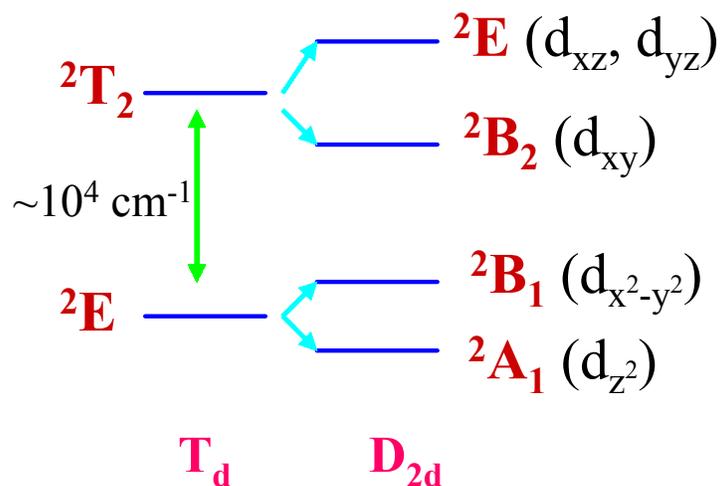


Figura 3.1. Diagrama de niveles de energía del ión Cr^{5+} en la estructura tipo zircón.

3.3. Efecto del campo del cristal en iones de tierras raras

3.3.1. Formalismo del campo del cristal

Inicialmente, los datos experimentales de las sales de tierras raras podían interpretarse en función de los niveles de energía obtenidos según las reglas de Hund. Sin embargo, el desarrollo de técnicas experimentales de resonancia, entre las que destaca la Resonancia de Spin Electrónico (ESR), permitió la determinación de la estructura hiperfina de los iones de tierras raras. Estos iones, situados en una estructura cristalina, sufren el efecto de un campo eléctrico local inhomogéneo procedente de la distribución espacial no esférica de los iones que le rodean, denominado campo del cristal. Si dichos iones se aproximan como cargas puntuales localizadas en el centro de cada ión (Modelo de Cargas Puntuales), el potencial eléctrico en la posición del ión de tierra rara toma la forma:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{eZ_j}{|R_j - \mathbf{r}|} \quad (3.2)$$

en donde “e” representa la carga del electrón, Z_j el número atómico de la carga puntual “j” en la posición R_j , y el sumatorio suele normalmente extenderse a las “j” las cargas (o iones) situadas en la primera esfera de coordinación del ión de tierra rara [5]. El efecto de los iones del entorno puede estar atenuado por los electrones de la banda de conducción. Este no es el caso de los óxidos RCrO_4 , al presentar propiedades eléctricas aislantes. El hamiltoniano del campo del cristal resultante (H_{cc}), el cual da cuenta de la perturbación de los multipletes de número cuántico “J”, resulta de la suma del potencial eléctrico experimentado por cada uno de los “i” electrones de la nube electrónica 4f del ión de tierra rara:

$$H_{cc} = \sum_i V(\mathbf{r}_i) \quad (3.3)$$

Debido a la forma de la distribución radial de los orbitales 4f, la correspondiente nube 4f no solapa de forma significativa con los iones vecinos. Este hecho implica que el potencial eléctrico que sufren procedente de los demás iones de la red cumple la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.4)$$

donde ∇^2 representa el operador Laplaciana. Esto permite expresar el hamiltoniano de campo del cristal en función de Harmónicos Teséricos [6]:

$$H_{cc} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_i f_{nm}(\mathbf{r}_i) \quad (3.5)$$

En esta expresión, A_n^m indica los potenciales del campo del cristal, que dependen del tipo de iones vecinos de la tierra rara y de la simetría puntual. En el modelo de cargas puntuales, toman la forma:

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} c_{nm}^2 \sum_j Z_j \frac{f_{nm}(R_j)}{R_j^{2n+1}} \quad (3.6)$$

Por su parte, los Harmónicos Teséricos no normalizados $f_{nm}(r_i)$ se definen a través de:

$$c_{n0} f_{n0}(r) = r^n Y_n^0(\theta, \varphi) \quad (3.7)$$

$$c_{nm} f_{nm}(r) = 2^{-1/2} r^n [Y_n^{-m}(\theta, \varphi) + (-1)^m Y_n^m(\theta, \varphi)] \quad (3.8)$$

en donde $Y_n^m(\theta, \varphi)$ son los Harmónicos Esféricos normalizados. El mencionado hamiltoniano del campo del cristal puede expresarse, a su vez, mediante dichos Harmónicos Esféricos, según:

$$H_{cc} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r^n \sum_i Y_n^m(r) \quad (3.9)$$

Según esta definición, los potenciales del campo del cristal en el modelo de cargas puntuales quedan expresados como:

$$A_n^m = \sum_j \frac{4\pi}{2n+1} \frac{Z_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(R_j) \quad (3.10)$$

Para determinar los niveles de energía resultantes de la interacción del campo del cristal, es necesario calcular los $(2J+1)$ elementos de matriz de la forma: $\langle Jm' | H_{cc} | Jm \rangle$ y diagonalizar la matriz que generan. Dicho elementos toman valores diferentes de cero únicamente cuando $n \leq 6$. Además, el término A_0^0 resulta irrelevante, y algunos de los restantes A_n^m se anulan en función de la simetría puntual de la tierra rara. Debido a que, salvo en Sm^{3+} y Eu^{3+} , como ya se ha comentado con anterioridad, los multipletes “J” excitados se encuentran a energías elevadas del multiplete fundamental, y a que los experimentos incluidos en esta memoria se han llevado a

temperaturas suficientemente bajas como para que la población de los multipletes excitados sea prácticamente nula, únicamente sería necesario considerar el multiplete fundamental para estudiar la interacción del campo del cristal. En este caso, los elementos de matriz $\langle Jm' | H_{cc} | Jm \rangle$ donde H_{cc} está expresado en función de las coordenadas cartesianas x, y, z , son proporcionales a los correspondientes elementos generados al expresar H_{cc} en función de las componentes del momento angular J_x, J_y y J_z . Por ejemplo:

$$\sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^2} \longrightarrow \alpha_J \{3J_z^2 - J(J+1)\} \equiv \alpha_J O_2^0 \quad (3.11)$$

Este es el método de Operadores Equivalentes desarrollado por K. W. H. Stevens [7]. El empleo de los operadores equivalentes O_n^m permite la reformulación del hamiltoniano del campo del cristal, según la notación de M. T. Hutchings [8]:

$$H_{cc} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (3.12)$$

en donde B_n^m representan los coeficientes del campo del cristal los cuales, a su vez, se definen como:

$$B_n^m = A_n^m \langle r \rangle^n \Theta_n \quad (3.13)$$

En esta fórmula, $\langle r \rangle^n$ indica las integrales radiales de Hartree-Fock [9] y Θ_n los coeficientes de Stevens que son iguales a $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ para $n = 2, 4, 6$ respectivamente. El signo y magnitud del coeficiente de Stevens de segundo orden (α_J), constante para un determinado ión de tierra rara, proporciona información sobre la distribución angular de la nube electrónica 4f, como puede visualizarse en la Figura 3.2. En este sentido, cuando la distribución angular de la nube electrónica tiene forma de disco $\alpha_J < 0$, mientras que $\alpha_J = 0$ en el caso de simetría

esférica, y $\alpha_J > 0$ cuando la forma es alargada. Por lo tanto, los coeficientes del campo del cristal contienen toda la información referente a la interacción entre la nube 4f y el campo eléctrico inhomogeneo proveniente de sus iones vecinos. Los parámetros A_n^m contienen la información sobre la contribución de la red al efecto del campo del cristal, mientras que los valores de los coeficientes $\langle r^n \rangle$ y Θ_n indican las extensión radial y forma de la nube electrónica 4f que interacciona con el campo del cristal.

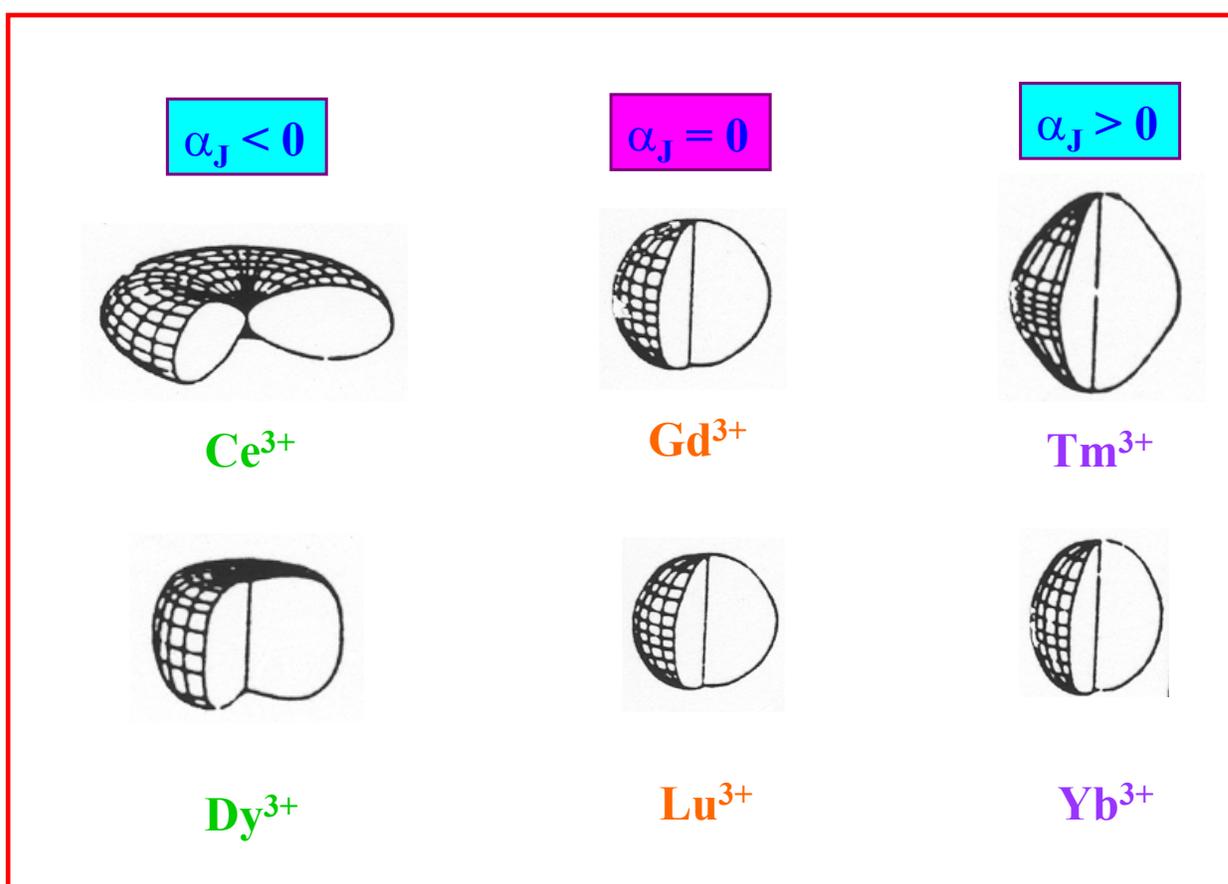


Figura 3.2. Distribución angular de la densidad de carga 4f para algunos iones de tierras raras.

Los parámetros del campo del cristal pueden ser determinados experimentalmente mediante diferentes técnicas [10]. En este trabajo, la información sobre los niveles del campo del

cristal en los óxidos RCrO_4 se ha obtenido fundamentalmente mediante las técnicas de Espectroscopia Mössbauer de tierras raras, Perturbaciones Angulares Correlacionadas, Calor Específico y Dispersión Inelástica de Neutrones. Es necesario mencionar que una menor simetría local del ión de tierra rara en la estructura cristalina requiere de un mayor número de parámetros del campo del cristal y se generan un mayor número de niveles a partir del multiplete “J” del ión libre. Como consecuencia de esto, resulta necesario disponer de una mayor cantidad de información desde el punto de vista experimental. Las funciones de onda resultantes de esta interacción son combinaciones lineales de las funciones de onda del ión libre:

$$|\psi\rangle = \sum_m C_m |J;m\rangle \quad (3.14)$$

Normalmente, es posible la obtención de valores iniciales de los parámetros del campo del cristal B_n^m a partir de cálculos teóricos basados en el Modelo de Cargas Puntuales, utilizando para ello valores experimentales de los parámetros estructurales previamente determinados mediante técnicas difractométricas. De este modo, se facilita la posterior determinación exacta de los parámetros del campo del cristal mediante las técnicas experimentales anteriormente indicadas. Sin embargo, el mencionado modelo tiene algunas limitaciones, entre las que destaca el posible solapamiento o enlace covalente de unos iones de la red con otros. En algunos casos, este efecto hace necesario el empleo de otros modelos del campo del cristal para la obtención de los parámetros iniciales. Entre estos modelos, cabe citar el Modelo de Superposición [11] o el Modelo del Solapamiento Simple [12, 13]. En general, aunque los valores iniciales obtenidos mediante el Modelo de Cargas Puntuales no estén muy próximos a los verdaderos, las relaciones entre parámetros del mismo orden (igual valor de “n”) suelen ser fiables, lo que permite disminuir el número de parámetros B_n^m a determinar posteriormente mediante las técnicas experimentales. Otra posibilidad para obtener parámetros iniciales consiste en convertir los valores de los potenciales del campo del cristal A_n^m entre compuestos isoestructurales con diferentes iones de tierra rara en su composición. Estas ideas han sido utilizadas en el estudio de algunos de los compuestos RCrO_4 con estructura tipo zircón. Estos resultados se detallan en Capítulos sucesivos.

Es necesario tener en cuenta a la hora de entender el esquema de niveles de energía resultantes que existen dos teoremas procedentes de la Teoría de Grupos que dicen:

1. Teorema de Kramers: en ausencia de efecto Zeeman, los niveles de un ión con un número impar de electrones $4f$ (valor del número cuántico del momento angular “ J ” semientero) pueden, como máximo, desdoblarse en niveles doblemente degenerados.
2. Efecto Jahn-Teller: el entorno de un ión con un número par de electrones (número cuántico “ J ” entero), que presenta un estado fundamental degenerado, se distorsiona para dar lugar a una simetría puntual menor. Como consecuencia de la distorsión, se elimina la degeneración del estado fundamental. Se produce un aumento de la energía elástica de la red cristalina, pero a su vez disminuye la energía del estado fundamental del campo del cristal. Este teorema no es aplicable a estados excitados.

Las desviaciones del comportamiento del ión libre debido a efectos del campo del cristal se observan cuando el desdoblamiento total debido a dicho efecto es mayor que la energía térmica. En esa situación, se produce una reducción significativa del momento magnético electrónico del ión de tierra rara. Además, aparece una importante anisotropía magnética intrínseca en dicho ión que contribuye principalmente a la anisotropía magneto-cristalina del compuesto estudiado. Cuando se aplica un campo externo o existe un campo magnético interno, la interacción Zeeman puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que el efecto del campo del cristal.

En compuestos con simetría axial, como es el caso del tipo estructural zircón, la energía magneto-cristalina (E_A) depende de:

$$E_A = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (3.15)$$

donde θ indica el ángulo entre la magnetización y el eje c cristalográfico, mientras que $K_{1,2}$ son las constantes de anisotropía. Estas constantes, a su vez, contienen información sobre la contribución de la anisotropía magnética intrínseca del ión de tierra rara a la anisotropía magneto-cristalina, según:

$$K_1 = -\frac{3}{2} B_2^0 \langle O_2^0 \rangle - 5 B_4^0 \langle O_4^0 \rangle \quad (3.16)$$

$$K_2 = \frac{35}{8} B_4^0 \langle O_4^0 \rangle \quad (3.17)$$

donde $\langle O_n^m \rangle$ representa el promedio con la temperatura del correspondiente O_n^m . En una primera aproximación, K_1 suele dominar sobre los demás términos de E_A , y viene determinado fundamentalmente por B_2^0 . Además, si $K_1 > 0$, la magnetización se situará preferentemente a lo largo del eje c, cristalográfico; mientras que si $K_1 < 0$, la magnetización tendería a situarse en el plano basal de la estructura. Por lo tanto, la obtención del parámetro del campo del cristal B_2^0 para los diferentes compuestos $RCrO_4$ con estructura tipo zircón, permite entender la dirección de la magnetización en el estado ordenado en función de la anisotropía intrínseca de la tierra rara, siempre que el ión Cr^{5+} sea magnéticamente isotrópico y que los términos de anisotropía de las interacciones de intercambio no predominen.

3.3.2. Gradiente de campo eléctrico en el núcleo

El gradiente de campo eléctrico en el núcleo procede de la distribución no esférica de las cargas que le rodean, y contiene dos contribuciones: una independiente de la temperatura procedente de los iones de la red, y otra que proviene de la nube electrónica del propio átomo. A su vez, esta última se encuentra modificada por el campo eléctrico inhomogeneo debido a los iones vecinos de la red. Este último fenómeno constituye el efecto del campo del cristal detallado en el apartado anterior. La Figura 3.3 muestra un esquema ilustrativo de estas dos contribuciones al gradiente del campo eléctrico en el núcleo. Como consecuencia de esto, el estudio de dicho gradiente proporciona información sobre el diagrama de niveles de energía del campo del cristal y sobre la simetría puntual de los iones de la red vecinos al ión de tierra rara. Mediante las técnicas de Espectroscopia Mössbauer y Perturbaciones Angulares Correlacionadas, ha sido posible obtener la dependencia con la temperatura del gradiente del campo eléctrico en el núcleo y, posteriormente, los resultados obtenidos nos han revelado información muy útil sobre los parámetros del campo del cristal y las funciones de onda de los estados electrónicos generados.

El gradiente de campo eléctrico en el núcleo producido por una carga puntual viene expresado por un tensor (3x3). Sus componentes V_{ij} ($i, j = x, y, z$) dependen de la distancia de la

carga al núcleo [14]. De sus nueve elementos, únicamente cinco de ellos son independientes, ya que cumple la ecuación de Laplace ($\nabla^2 V(r) = 0$), y los términos no diagonales equivalen entre ellos: $V_{xy} = V_{yx}$, $V_{yz} = V_{zy}$, $V_{xz} = V_{zx}$. El valor de las nueve componentes del gradiente depende del sistema de referencia elegido. En este sentido, se definen los Ejes Principales del gradiente de campo eléctrico, para los cuales los términos no diagonales son cero, mientras que los diagonales se ordenan según:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (3.18)$$

Esto implica que sólo habría dos componentes independientes: V_{zz} (componente principal) y el parámetro de asimetría:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (3.19)$$

definido de tal forma que:

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.20)$$

De esta forma, la diagonalización del tensor expresado con respecto a unos ejes de referencia arbitrarios permite obtener los valores de V_{zz} y η , así como determinar los correspondientes Ejes Principales. En el caso de simetría axial, $\eta = 0$ y los ejes principales x e y no se encuentran definidos de forma inequívoca.

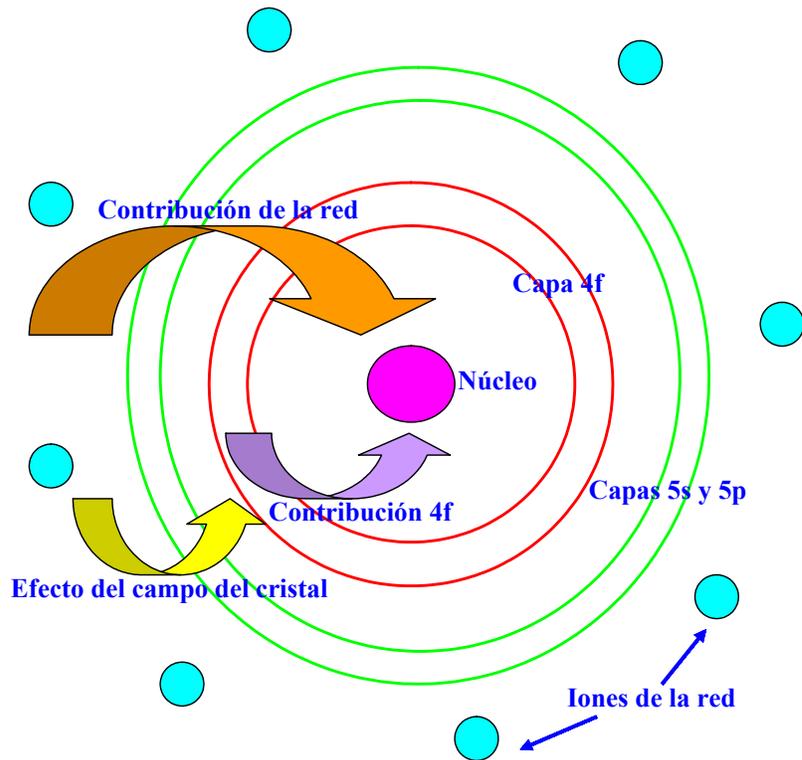


Figura 3.3. Esquema de las contribuciones que constituyen el gradiente de campo eléctrico en el núcleo de un ión de tierra rara.

La contribución de la red al gradiente de campo eléctrico en el núcleo puede ser considerada como compuesta por las contribuciones individuales de los iones (aproximados como cargas puntuales) que constituyen la primera esfera de coordinación del ión de tierra rara. Esta suposición se basa en el hecho que la interacción cuadrupolar en el núcleo disminuye de forma significativa con la distancia de cada ión vecino al núcleo de tierra rara, en función de r^{-3} en donde “ r ” representa la distancia ión vecino-núcleo. La interacción cuadrupolar debida a la red, a su vez, se encuentra amplificada por la polarización de la nube electrónica del átomo de tierra rara. Este efecto puede ser introducido mediante el empleo de los factores de antiapantallamiento de Sternheimer “ γ_{∞} ” [15].

Por su parte, la contribución de los electrones del propio átomo se debe únicamente a los electrones de valencia correspondientes a orbitales no completamente ocupados. Debido a que cada estado lleva asociada una función de onda la cual, a su vez, se caracteriza por una densidad

de carga electrónica, cada estado presenta un valor diferente de cada uno de los componentes del gradiente de campo eléctrico en el núcleo (V_{ij}). Por ello, el cálculo de cada componente debida a este tipo de contribución se lleva a cabo teniendo en cuenta la población de cada uno de los mencionados estados, a través de la correspondiente función de partición. Además, la polarización de la restante nube electrónica del átomo tiene como consecuencia la atenuación de la interacción cuadrupolar debida a esta contribución electrónica. Este efecto queda reflejado en los factores de apantallamiento de Sternheimer “R” [15].

Una vez calculada las dos contribuciones mencionadas para cada componente V_{ij} utilizando el mismo sistema de referencia, se puede proceder a la diagonalización de la matriz resultante para obtener los valores de V_{zz} y η respecto a los Ejes Principales. Experimentalmente, ambas contribuciones quedan reflejadas en el desdoblamiento cuadrupolar dependiente de la temperatura ($DQ(T)$), de acuerdo con:

$$DQ(T) = DQ^{4f}(0) \langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle_{4f}^T + DQ^{red} \quad (3.21)$$

En esta expresión, $DQ^{4f}(0)$ designa la contribución de la nube electrónica 4f correspondiente al ión libre, $\langle \dots \rangle_{4f}^T$ requiere llevar a cabo el promedio sobre todos los niveles del campo del cristal, teniendo en cuenta la población de cada uno de ellos, y DQ^{red} es el desdoblamiento cuadrupolar debido a la contribución de los iones de la red al gradiente del campo eléctrico en el núcleo. Por lo tanto, la dependencia con la temperatura del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura permite extraer información sobre los parámetros del campo del cristal B_n^m .

El desdoblamiento cuadrupolar, a su vez, proporciona información sobre la contribución de la red al gradiente de campo eléctrico en el núcleo. A alta temperatura, el promedio $\langle \dots \rangle_{4f}^T$ es cero, al estar todos los niveles del campo del cristal igualmente poblados. En esta situación, el desdoblamiento cuadrupolar medido experimentalmente corresponde a DQ^{red} . Si se posee información previa sobre el diagrama de niveles del campo del cristal por otras técnicas experimentales, se puede simular la dependencia con la temperatura del desdoblamiento

quadrupolar correspondiente a la nube electrónica 4f (DQ^{4f}) y, posteriormente, descontarla de los valores experimentales del desdoblamiento. De esta forma también se puede determinar el valor de DQ^{red} . A baja temperatura, únicamente el estado fundamental del campo del cristal posee una población apreciable. Así si se conoce su función de onda, se puede inmediatamente calcular el correspondiente valor DQ^{4f} . Entonces si se resta del valor de DQ(T) a baja temperatura, igualmente se obtiene DQ^{red} . Una última alternativa lo constituye el empleo de la espectroscopia Mössbauer para el isótopo ^{155}Gd . En este caso, no tienen lugar efectos del campo del cristal en el ión Gd^{3+} , debido a la distribución esférica correspondiente su estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$. Como resultado, el desdoblamiento cuadrupolar medido experimentalmente será prácticamente constante con la temperatura y corresponderá únicamente a DQ^{red} . Estas opciones para determinar de forma experimental el valor de DQ^{red} han sido empleadas en el estudio de los óxidos RCrO_4 que se presenta en Capítulos posteriores.

El interés en determinar experimentalmente el valor de DQ^{red} se basa en el hecho de que a partir de él, es posible determinar el valor de la componente principal del gradiente del campo eléctrico en el núcleo procedente únicamente a la red (V_{zz}^{red}), a partir de la ecuación [16]:

$$DQ^{red} = \frac{1}{2} e Q V_{zz}^{red} \quad (3.22)$$

Los parámetros del campo del cristal del segundo orden (B_2^m) corresponden a la interacción eléctrica cuadrupolar entre el campo del cristal y la nube electrónica 4f. Este hecho permite establecer una relación entre V_{zz}^{red} determinado experimentalmente y el parámetro de segundo orden correspondiente al potencial del campo del cristal (A_2^0). Dicha relación tiene la forma [17]:

$$e V_{zz}^{red} = -4 \frac{1 - \gamma_{\infty}}{1 - \sigma} A_2^0 \quad (3.23)$$

en donde “ σ ” denota el factor de apantallamiento del campo del cristal [15]. Además, el parámetro de asimetría η se relaciona con el coeficiente (A_2^2), de acuerdo con la expresión [17]:

$$\eta = \frac{A_2^2}{A_2^0} \quad (3.24)$$

Los parámetros A_2^0 y A_2^2 son indicativos de simetrías puntuales tetragonal y ortorrómbica, respectivamente. Por lo tanto, mediante el empleo de las ecuaciones anteriores, es posible obtener información sobre los efectos del campo del cristal en la nube electrónica 4f de un ión de tierra rara, a partir de la determinación experimental del desdoblamiento cuadrupolar de los niveles nucleares en función de la temperatura. A su vez, los parámetros del campo del cristal permitirán explicar los valores de los momentos magnéticos electrónicos de los diferentes iones de tierra raras en los compuestos $R\text{CrO}_4$. Además de esto, la anisotropía intrínseca del ión de tierra rara debida a los efectos del campo del cristal constituye un factor importante a tener en cuenta a la hora de entender la orientación de los momentos magnéticos en el estado ordenado con relación a los ejes cristalográficos.

3.4. Bibliografía

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons Inc., 1986
- [2] J. A. Baglio, G. Gashurov, Acta Cryst. B 24 (1968) 292
- [3] M. Greenblatt, J. H. Pifer, B. R. McGarvey, B. M. Wanklyn, J. Chem. Phys. 74(11) (1981) 6014
- [4] M. F. Hazenkamp, A. C. Stückl, E. Cavali, H. U. Güdel, Inorg. Chem. 39(2) (2000) 251
- [5] K. N. R. Taylor, M. I. Darby, "Physics of Rare Earth Solids", Ed. Chapman and Hall Ltd., 1972
- [6] K. H. J. Buschow, en "Ferromagnetic Materials. A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances", editado por E. P. Wohlfarth, Ed. North-Holland Publishing Company, 1980
- [7] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 209
- [8] M. T. Hutchings, Solid State Phys. 16 (1964) 227
- [9] A. F. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 127 (1962) 2058
- [10] P. Fulde, en "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", editores: K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1982, p. 295
- [11] M. Divis, Phys. Stat. Sol. (b) 164 (1991) 227
- [12] O. L. Malta, Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 353
- [13] P. Porcher, en "Rare Earths", Editores: R. Sáez-Puche y P. Caro, Editorial Complutense 1998, p. 43
- [14] L. May, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Ed. Adam Hilger, 1971
- [15] R. P. Gupta, S: K. Sen, Phys. Rev. A 7(3) (1973) 850
- [16] P. C. M. Gubbens, K. H. J. Buschow, M. Divis, J. Lange, M. Loewenhaupt, J. Magn. Magn. Mat. 98 (1991) 141
- [17] P. C. M. Gubbens, A. M. Van der Kraan, K. H. J. Buschow, Phys. Rev. B 39(17) (1989) 12548

Capítulo 4

LaCrO₄: antiferromagnético con una transición metamagnética

4.1. Introducción

Un número significativo de compuestos con estequiometría ABO₄ presentan la estructura tipo monazita. Este tipo estructural normalmente es uno de los polimorfos posibles dentro de un compuesto determinado formulado de esta forma general. Este es el caso, por ejemplo, de los compuestos RPO₄, que a bajas temperaturas de síntesis cristalizan en un polimorfo hexagonal que contiene una cierta cantidad de agua en su estructura, mientras que a temperaturas superiores se transforma en el tipo estructural monazita [1]. Otros ejemplos lo constituyen los óxidos mixtos SrCrO₄ y PbCrO₄, que presentan los tipos estructurales monazita y barita, respectivamente. En el caso del BiPO₄ coexisten tres tipos estructurales en un cierto margen de temperaturas cada uno de ellos: hexagonal, monazita y monoclinico de alta temperatura [2]. Hay que destacar además que también algunos elementos actínidos dan lugar a fosfatos de estequiometría ABO₄, entre los que cabe citar el plutonio, americio o curio [3]. De la misma manera, los fosfatos de tierras raras con estructura tipo monazita resultan adecuados para la incorporación y almacenamiento de residuos radioactivos a largo plazo. Esto es debido a su muy baja solubilidad en medio acuoso en un intervalo amplio de pH, a su elevada tolerancia para la incorporación de iones actínidos y otros elementos presentes en los residuos radiactivos, y finalmente a su alta estabilidad térmica [4]. Esta y otras aplicaciones han promovido un número significativo de estudios detallados, basados

fundamentalmente en datos de difracción de rayos X tanto de monocristal como en polvo cristalino, sobre las características estructurales del tipo monazita. No obstante, en dichos estudios existen discrepancias en la forma de describir el poliedro de coordinación del ión A³⁺ y, consecuentemente, en la descripción de la estructura tipo monazita.

Dentro de la familia de compuestos RXO₄ (X = V, P, As, Cr), se adopta el tipo estructural monazita cuando los iones de tierras raras constituyentes del óxido son de mayor tamaño. Por el contrario, cuanto mayor es el número atómico de R³⁺ aparece el polimorfo zircón [5, 6]. El compuesto de transición entre un tipo estructural y otro, que normalmente presenta un fenómeno de polimorfismo, depende del tamaño tanto del ión R³⁺ como del X⁵⁺ [7]. En el caso de los óxidos RCrO₄, objeto de estudio durante este trabajo, únicamente el LaCrO₄ presenta el tipo estructural monazita en condiciones normales de presión y temperatura. Por ello, este compuesto ha sido objeto de un estudio individualizado durante este trabajo, tanto desde el punto de vista estructural como magnético. En este sentido, hay que destacar que se dispone en la bibliografía de datos estructurales recientes basados en experimentos de difracción de rayos X en polvo, en los que se confirma la estructura cristalina tipo monazita que presenta el LaCrO₄ a temperatura ambiente [8, 9]. Además, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética que confirmaron el estado de oxidación 5+ para el ión cromo en este compuesto, deducido a partir del valor del momento paramagnético obtenido entre las temperaturas de 99 y 295 K [10]. Muy recientemente, se ha observado la existencia de orden antiferromagnético en la subred de Cr⁵⁺ a temperaturas inferiores a 4.9 K [11].

Durante este trabajo, se ha profundizado en las propiedades estructurales y magnéticas del óxido LaCrO₄. Para ello, se ha caracterizado inicialmente la muestra mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente y, posteriormente, se han realizado medidas susceptibilidad magnética y magnetización a diferentes temperaturas y a distintos campos magnéticos aplicados. Toda esta información obtenida, junto con los datos ya existentes en la bibliografía en los compuestos isoestructurales LaXO₄ (X = V, P, Cr), han servido para planificar los experimentos de difracción de neutrones entre 2 K y temperatura ambiente, así como posteriormente analizar e interpretar los resultados obtenidos. El objetivo principal de estos experimentos ha sido determinar de forma precisa las posiciones atómicas, especialmente las correspondientes a los átomos de oxígeno. Los datos estructurales existentes procedentes de la difracción de rayos X no son lo suficientemente precisos como para llevar a cabo una descripción detallada y fiable del tipo estructural monazita

en ninguno de los compuestos de estequiometría RXO₄ que la presentan, debido al excesivamente bajo poder de dispersión del oxígeno respecto al cromo y, fundamentalmente a los átomos de lantano. Por lo tanto, los datos obtenidos a partir de la difracción de neutrones han permitido describir los poliedros de coordinación de ambos cationes de una manera adecuada e inequívoca y, de esta forma, eliminar las discrepancias existentes hasta la fecha respecto a este tipo estructural. Además, se ha estudiado la evolución de la estructura cristalina del LaCrO₄ al disminuir la temperatura, en especial respecto tanto a los parámetros reticulares como a las características de ambos poliedros de coordinación. Esto ha permitido una mejor descripción de la estructura cristalina. Por otro lado, la determinación de la estructura magnética del LaCrO₄ a temperaturas inferiores a su temperatura de Néel, ha sido posible gracias a la elevada intensidad de la reflexión observada de origen magnético, en el diagrama de difracción de neutrones registrado a 2 K.

4.2. Caracterización estructural

Una vez preparada la muestra de LaCrO₄ según el método de síntesis descrito en el apartado 2.1 de esta memoria, se ha llevado a cabo una caracterización estructural inicial mediante difracción de rayos X. Los datos obtenidos han sido analizados mediante el método de Rietveld [12], en el cual se basa el programa Fullprof [13]. Como valores iniciales del refinamiento se han utilizado los parámetros estructurales del compuesto LaVO₄ de estructura monazita [14]. La Figura 4.1 muestra el diagrama de difracción de rayos X experimental y el calculado a partir del modelo estructural tipo monazita propuesto. El análisis ha permitido confirmar que el LaCrO₄ cristaliza a temperatura ambiente en el tipo estructural monazita. Además, permite descartar la existencia de fases secundarias en una cantidad significativa, tales como posibles restos de óxidos procedentes de los reactivos de partida o LaCrO₃ procedente de la descomposición térmica del LaCrO₄. Esta estructura tipo viene caracterizada por una simetría monoclinica de grupo espacial P2₁/n, al cual le corresponden las extinciones sistemáticas: h0l, h+1 = 2n+1 y 0k0, k = 2n+1. Los valores calculados para los parámetros reticulares aparecen recogidos en la Tabla 4.1, junto con el volumen de la celda unidad y los factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento. El número de pesos fórmula por celda unidad es de Z = 4. Dentro del conjunto de posibles posiciones atómicas del grupo espacial P2₁/n, tanto los cationes La³⁺ y Cr⁵⁺ como los aniones O²⁻ se encuentran situados en las posiciones generales 4e (x,y,z).

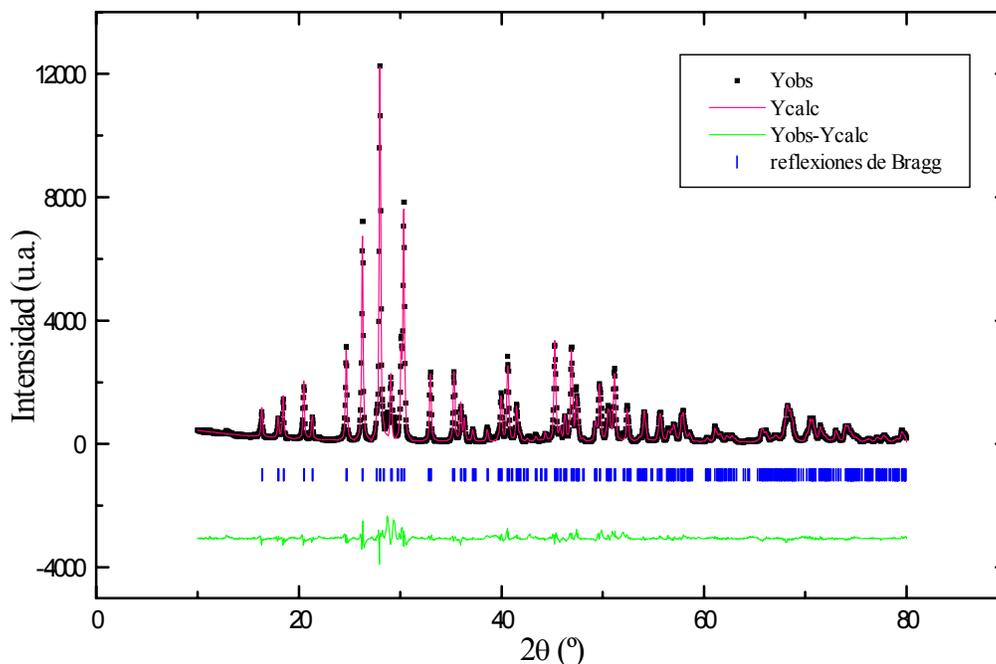


Figura 4.1. Diagrama de difracción de rayos X del LaCrO₄ a temperatura ambiente.

Los valores de los parámetros reticulares y de las posiciones atómicas obtenidos del análisis de los datos de difracción de rayos X han constituido el punto de partida para el refinamiento de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente, medidos en el difractómetro de polvo de alta resolución G42 del Laboratoire Léon-Brillouin ($\lambda = 2.3433 \text{ \AA}$). Además, se ha estudiado la evolución de la estructura cristalina al disminuir la temperatura a partir del diagrama de difracción de neutrones a 2 K obtenido en este equipo. El análisis de los datos a 2 y 300 K confirman la estabilidad térmica de la estructura tipo monazita en el LaCrO₄ en todo ese intervalo de temperaturas, con pequeñas variaciones en los parámetros reticulares, ver Tabla 4.1. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, no han sido necesarios experimentos adicionales a temperaturas intermedias para el estudio de la estructura cristalina, puesto que no se ha apreciado ningún tipo de distorsión estructural. La Figura 4.2 muestra el diagrama de difracción de neutrones correspondiente a 300 K. A partir de los refinamientos realizados se han obtenido valores muy precisos de las posiciones atómicas de todos los iones presentes en la estructura, con especial interés en los correspondientes a los átomos de oxígeno, ya que el estudio de dichos átomos mediante difracción de rayos X, como ya hemos mencionado anteriormente, no resulta adecuado en presencia de los iones Cr⁵⁺ y, especialmente, de La³⁺. Los valores finales del

refinamiento a ambas temperaturas, junto con las distancias de enlace de los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [LaO₉]¹⁵⁻, se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Valores finales de los parámetros estructurales obtenidos del análisis de los datos de difracción de rayos X y neutrones, a 300 y 2 K, junto con los factores de acuerdo correspondientes a cada refinamiento.

T(K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)	R _F	R _{wp}
300^a	7.038(2)	7.230(1)	6.689(4)	104.98(8)	328.80(5)	4.6	17.4
300^b	7.0399(1)	7.2344(1)	6.6921(1)	104.974(1)	329.25(1)	2.9	11.0
2	7.0392(3)	7.2207(3)	6.6767(3)	105.068(2)	327.70(3)	2.8	13.6

^adifracción de rayos X ^bdifracción de neutrones

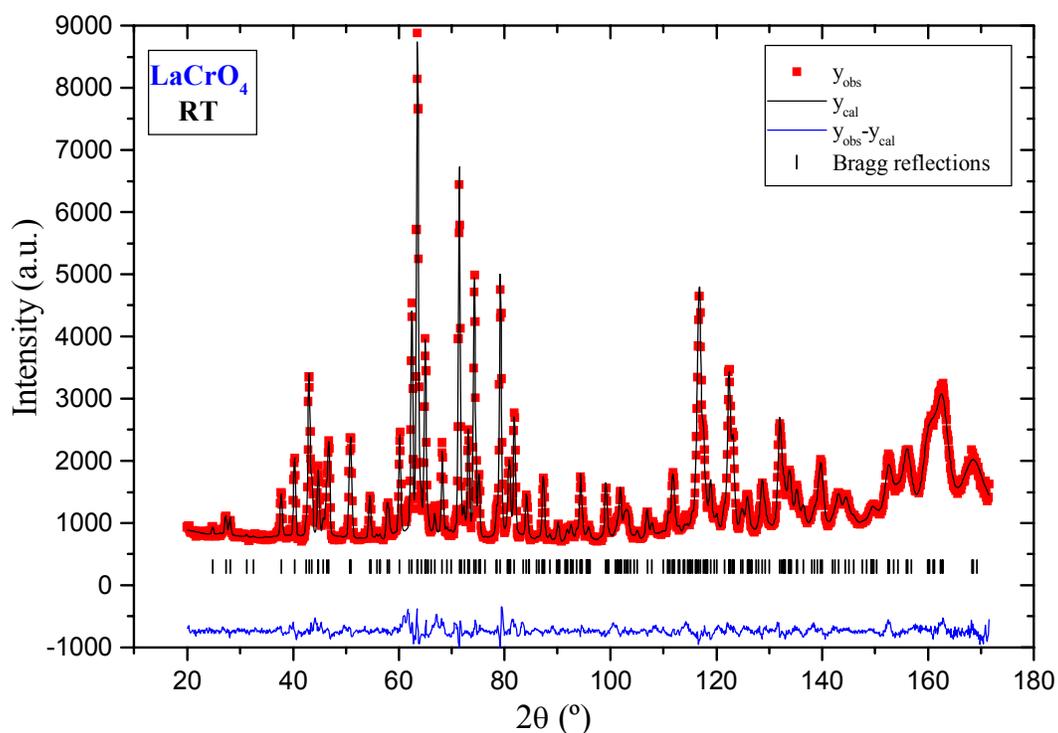


Figura 4.2. Diagrama de difracción de neutrones del LaCrO₄ a temperatura ambiente.

Tabla 4.2. Valores de las posiciones atómicas y de las distancias de enlace Cr-O y La-O obtenidos a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 300 y 2 K para el compuesto LaCrO₄.

	300 K			2 K		
	x	y	z	x	y	z
La	0.2211(5)	0.1548(5)	0.3970(6)	0.220(1)	0.155(1)	0.397(1)
Cr	0.200(1)	0.164(1)	0.887(1)	0.201(3)	0.163(3)	0.890(3)
O1	0.2566(7)	-0.0005(6)	0.0738(8)	0.257(2)	-0.004(1)	0.075(2)
O2	0.0138(7)	0.1127(7)	0.6712(8)	0.019(2)	0.116(2)	0.673(2)
O3	0.3856(8)	0.2111(6)	0.7755(8)	0.382(2)	0.209(1)	0.774(2)
O4	0.1098(7)	0.3404(7)	0.0102(7)	0.108(2)	0.338(2)	0.102(2)
d(Cr-O) / Å	1.699(9) x 2		1.725(9) x 2	1.684(9) x 2		1.704(9) x 2
d(La-O) / Å	2.487(7)		2.568(6)	2.471(8)		2.579(8)
	2.502(6)		2.641(6)	2.505(9)		2.616(9)
	2.507(7)		2.644(6)	2.506(9)		2.642(9)
	2.510(6)		2.841(6)	2.508(8)		2.823(8)
	2.531(7)			2.537(9)		

En base a los resultados obtenidos, puede observarse que el ión Cr⁵⁺ se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno en su primera esfera de coordinación, dando lugar a un poliedro de simetría tetraédrica, tal y como se muestra en la Figura 4.3a. Se han obtenido así mismo dos valores significativamente diferentes para las distancias Cr-O: 1.699(9) y 1.725(9) Å, lo que indica que el tetraedro [CrO₄]³⁻ se encuentra distorsionado y, por lo tanto, su simetría puntual debe ser descrita mediante un grupo puntual diferente al T_d. Además, los seis ángulos O-Cr-O toman valores diferentes, ver Tabla 4.3. El promedio de estos seis valores experimentales resulta ser de 109.5°, valor que correspondería al tetraedro sin ningún tipo de distorsión atribuible a los ángulos de enlace. Toda esta información manifiesta la gran distorsión que presenta el poliedro de coordinación del cromo en esta estructura. De hecho, únicamente se encuentra presente la operación de simetría asociada al elemento identidad, lo que permite concluir que el grupo puntual asociado a este poliedro de coordinación es el C₁.

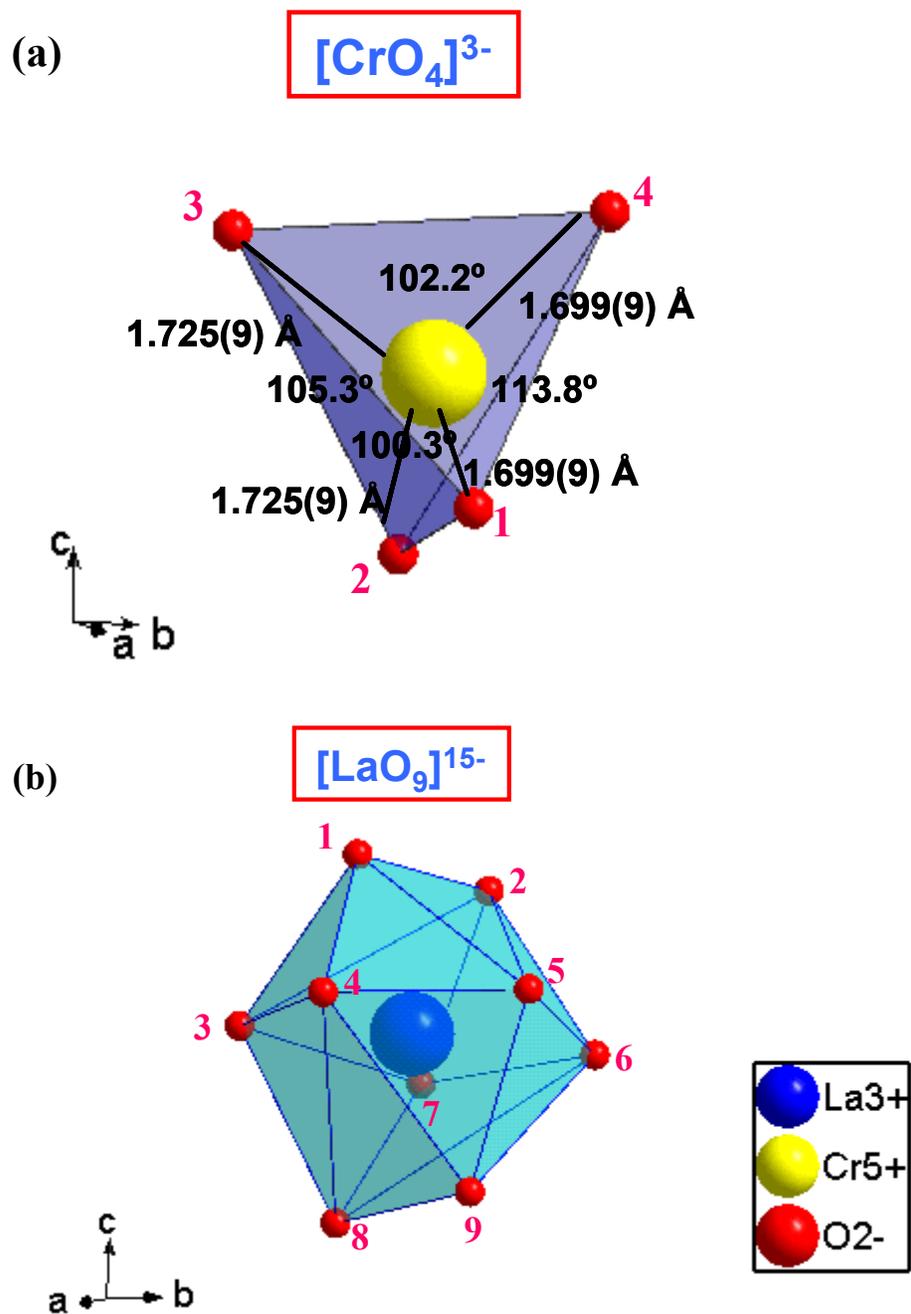


Figura 4.3. Poliedros de coordinación del LaCrO₄: (a) $[\text{CrO}_4]^{3-}$ y (b) $[\text{LaO}_9]^{15-}$. En el primer caso, aparecen en la Figura los valores experimentales a temperatura ambiente de las distancias de enlace Cr-O y de algunos ángulos de enlace O-Cr-O.

Tabla 4.3. Valores de las distancias y ángulos de enlace del tetraedro [XO₄]³⁻ que forma parte de la estructura tipo monazita en los compuestos RXO₄ (X = P, Cr, V) a temperatura ambiente.

	^a LaPO ₄	LaCrO ₄	^b LaVO ₄
X-O(1)	1.525(5)	1.699(9)	1.699(3)
X-O(2)	1.546(4)	1.725(9)	1.724(3)
X-O(3)	1.543(4)	1.699(9)	1.720(3)
X-O(4)	1.523(5)	1.725(9)	1.693(3)
Promedio	1.534(5)	1.712(9)	1.709(3)
O(1)-X-O(2)	105.4(2)	100.37(6)	103.3(2)
O(1)-X-O(3)	113.6(2)	119.03(6)	114.6(2)
O(1)-X-O(4)	112.2(2)	113.82(6)	115.7(2)
O(2)-X-O(3)	107.6(3)	105.36(5)	107.5(2)
O(2)-X-O(4)	113.7(2)	116.43(6)	115.1(2)
O(3)-X-O(4)	104.5(2)	102.26(5)	100.8(2)
Promedio	109.5(2)	109.50(6)	109.5(2)

^aref. [15], ^bref. [14]

El ión La³⁺ por su parte, se encuentra rodeado de nueve átomos de oxígeno a una distancia inferior a 3 Å, por lo que parece lógico describir su poliedro de coordinación como [LaO₉]¹⁵⁻. No obstante, la descripción del poliedro de coordinación únicamente formado por ocho átomos de oxígeno puede entenderse si se tiene en cuenta que ocho de las nueve distancias de enlace La-O se encuentran comprendidas entre 2.48 y 2.65 Å, mientras que el noveno valor de dicha distancia resulta ser de 2.841(6) Å. Sin embargo, la elección de nueve átomos de oxígeno para la primera esfera de coordinación del ión La³⁺ permitirá posteriormente una descripción más sencilla de la estructura tridimensional tipo monazita. En la Figura 4.3b se representa el poliedro [LaO₉]¹⁵⁻. Entre los diferentes poliedros posibles de índice de coordinación nueve, cabe mencionar el antiprisma cuadrado monoapicado, el prisma original triapicado, y todas las posibilidades intermedias entre ambos [15]. Una primera descripción del poliedro [LaO₉]¹⁵⁻ sería como un antiprisma cuadrado monoapicado distorsionado [16]. Los dos planos distorsionados del antiprisma cuadrado estarían formado por los átomos de oxígeno O2, O3, O4, O5 y O6, O7, O8,

O9, según la numeración adoptada en la Figura 43b, mientras que el ápice del prisma correspondería al O1. Sin embargo, no existe coplanaridad dentro los mencionados grupos de átomos, especialmente en el primero de ellos. Además, estos “hipotéticos planos” no son paralelos entre sí. Por lo tanto, la descripción del poliedro [LaO₉]¹⁵⁻ como un antiprisma cuadrado monoapicado distorsionado no resulta válida. Un examen más detallado del poliedro revela la existencia de un plano pentagonal distorsionado formado por los átomos de oxígeno O3, O4, O5, O6, O7, y en el que se encuentra incluido el ión La³⁺. Encima y debajo de este plano pentagonal se sitúan dos pares de átomos de oxígeno extra, los cuales pueden considerarse que forman un tetraedro muy distorsionado. En consecuencia, el poliedro [LaO₉]¹⁵⁻ se puede describir como constituido por un plano pentagonal interpenetrado con un tetraedro. Ambos se encontrarían distorsionados. En él, la mayor distancia de enlace mencionada anteriormente (de 2.841(6) Å) corresponde al enlace La-O8. En el caso del RPO₄, a este tipo de poliedro se le ha asignado un plano de simetría que, según la Figura 4.3b, contendría a los átomos de oxígeno O7, O8, O9 y al ión La³⁺. Además, daría lugar a los pares de átomos equivalentes O1-O2, O3-O6 y O4-O5 [15]. En consecuencia, la simetría del poliedro estaría descrita mediante el grupo puntual C_s. Por el contrario, los resultados obtenidos en este trabajo mediante el análisis de los datos de difracción de neutrones permiten descartar la existencia de este plano de simetría. Dicho plano requiere que las distancias de enlace entre el ión La³⁺ y cada uno de los dos átomos de oxígeno de cada uno de los pares mencionados anteriormente sean iguales dentro de la incertidumbre experimental. Sin embargo, se han obtenido valores significativamente diferentes en dos de los tres casos: d(La-O1)= 2.531(7) Å, d(La-O2)= 2.641(6) Å; d(La-O3)= 2.502(6) Å, d(La-O6)= 2.510(6) Å; d(La-O4)= 2.644(6) Å, d(La-O5)= 2.568(6) Å. En consecuencia, el único elemento de simetría presente en el poliedro de coordinación [LaO₉]¹⁵⁻ resulta ser el elemento identidad, por lo que el grupo puntual de simetría es el C₁, al igual que en el caso del tetraedro [CrO₄]³⁻.

En la estructura tipo monazita, los átomos de oxígeno que constituyen el tetraedro distorsionado del poliedro de coordinación [LaO₉]¹⁵⁻ también son comunes a las aristas del tetraedro [CrO₄]³⁻. Por lo tanto, la estructura cristalina del LaCrO₄ se encuentra constituida por cadenas a lo largo del eje *c* formadas por poliedros [LaO₉]¹⁵⁻ y [CrO₄]³⁻ que comparten aristas entre sí y se alternan dentro de la cadena. Además, cada uno de los cinco átomos de oxígeno que forman el plano pentagonal del poliedro [LaO₉]¹⁵⁻ se encuentra unido a una cadena diferente, dando lugar a una estructura tridimensional. Estas uniones parecen ser el origen de la estabilidad

del plano pentagonal en el poliedro [LaO₉]¹⁵⁻. También hay que mencionar que cada átomo de oxígeno se encuentra coordinado a un La³⁺ y un Cr⁵⁺ de una cadena, y a un La³⁺ de una cadena diferente, por lo que su índice de coordinación en esta estructura es tres. En la Figura 4.4 se muestra la estructura tridimensional tipo monazita del LaCrO₄.

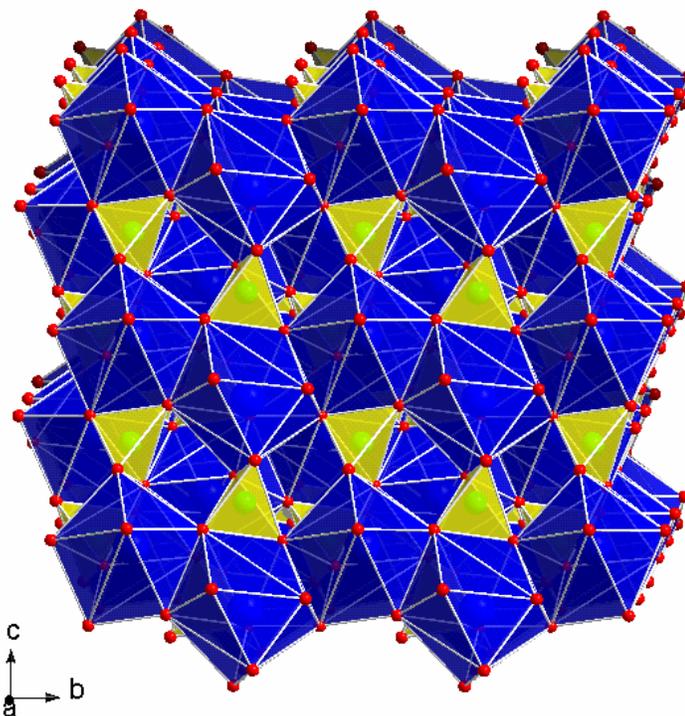


Figura 4.4. Estructura cristalina tipo monazita del LaCrO₄. El tetraedro [CrO₄]³⁻ se representa en amarillo, mientras que el poliedro de coordinación [LaO₉]¹⁵⁻ aparece en azul y los átomos de oxígeno en rojo.

El análisis de los datos de difracción de neutrones a 2 K ha confirmado que el LaCrO₄ conserva la estructura tipo monazita entre temperatura ambiente y 2 K. Se observa una pequeña variación de los parámetros reticulares *b* y *c*, ver Tabla 4.1. La reducción relativa en ambos casos es de aproximadamente un 0.2 %. Esta variación se pone de manifiesto en la disminución del volumen de la celda unidad monoclinica (de 329.25(1)Å³ a 300 K, hasta 327.70(3) Å³ a 2 K). Por el contrario, el parámetro *a* permanece prácticamente constante. También hay que mencionar que la distancia Cr-O promedio a 300 K resulta ser de 1.712(9) Å, mientras que a 2 K es de 1.694(9) Å. Estos valores corresponden a una reducción relativa del 1% aproximadamente. Por otro lado, la distancia La-O promedio disminuye de 2.581(6) Å a 2.576 Å de 300 a 2 K. Esto

indica una reducción relativa del 0.2% aproximadamente. Por lo tanto, se puede concluir que el tetraedro de cromo es más sensible a los efectos térmicos que el poliedro de coordinación del ión La³⁺.

En la Tabla 4.3 se muestran también los valores existentes en la bibliografía de las distancias y ángulos de enlace par el tetraedro [XO₄]³⁻ en los compuestos de estequiometría LaXO₄ (X = P, V), con el objeto de poder comparar el efecto de sustituir el ión Cr⁵⁺ por P⁵⁺ y V⁵⁺ en su poliedro de coordinación. Hay que destacar que estos iones presentan un radio iónico diferente, lo que se pone de manifiesto en las distancias de enlace X-O, las cuales aumentan o disminuyen según el tamaño del ión X⁵⁺ presente en la estructura. Sin embargo, también se observan cambios significativos en los diferentes ángulos de enlace O-X-O del tetraedro. En consecuencia, teniendo en cuenta que los radios iónicos efectivos de los iones X⁵⁺ en índice de coordinación cuatro son: r(P⁵⁺) = 0.170 Å, r(Cr⁵⁺) = 0.350 Å y r(V⁵⁺) = 0.355 Å, el tamaño del ión X⁵⁺ afecta tanto a distancias como a ángulos de enlace en el poliedro de coordinación [XO₄]³⁻. Como anteriormente se ha mencionado, cada átomo de oxígeno se encuentra coordinado a dos iones La³⁺ y a un ión Cr⁵⁺. Sabemos que su radio iónico efectivo para un índice de coordinación tres es de: r(O²⁻) = 1.360 Å [17]. Por consiguiente, la suma de los radios iónicos en el enlace X-O es de: 1.530 Å (P-O), 1.710 Å (Cr-O), 1.715 Å (V-O). Experimentalmente, según queda indicado en la Tabla 4.3, se obtienen los siguientes valores promedio de la distancia X-O en el tetraedro [XO₄]³⁻: 1.534(5) Å (P-O), 1.712 Å (Cr-O), 1.709(3) Å (V-O); respectivamente. Por lo tanto, se obtiene un buen acuerdo entre el valor experimental promedio de la distancia de enlace X-O y el calculado a partir de los radios iónicos para los iones X⁵⁺ y O²⁻, para los tres compuestos estudiados. En conclusión, aunque la distancia X-O puede tomar diferentes valores dentro del poliedro [XO₄]³⁻, su valor promedio coincide con el calculado a partir de los radios de los iones en estado de oxidación X⁵⁺ y O²⁻.

4.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

El estudio de las propiedades magnéticas del óxido LaCrO₄ se ha llevado a cabo a partir de la medida de su susceptibilidad magnética a diferentes campos magnéticos aplicados, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 300 K. La susceptibilidad magnética sigue una

ley de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ en el intervalo de temperatura comprendido entre 10 y 300 K, con

$C = 0.34 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\theta = 6.28 \text{ K}$. El momento magnético resultante para el ión Cr^{5+} en la zona paramagnética es de $1.66 \mu_B$, mientras que el valor teórico del momento magnético para un ión de transición 3d con un número cuántico de spin $S = \frac{1}{2}$ resulta ser de $1.73 \mu_B$. Este momento magnético resulta ser ligeramente superior al obtenido experimentalmente. Esta discrepancia puede deberse a una pequeña contribución orbital, que no quedaría “congelada” totalmente por los iones de la red y que se opondría a la correspondiente al momento angular de spin, según las reglas de Hund [18]. La Figura 4. 5 muestra la variación de la susceptibilidad con la temperatura entre 2 y 50 K, a campos externos de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10 \text{ mT}$ y 1T, respectivamente. Como puede observarse, en presencia de un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10 \text{ mT}$, aparece un máximo en la susceptibilidad magnética a una temperatura de 4.8 K, que coincide con el valor de 4.9 K descrito en la bibliografía para la temperatura de Néel del LaCrO₄ [11]. Cuando el campo aplicado es de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 1 \text{ T}$, dicho máximo en la susceptibilidad desaparece.

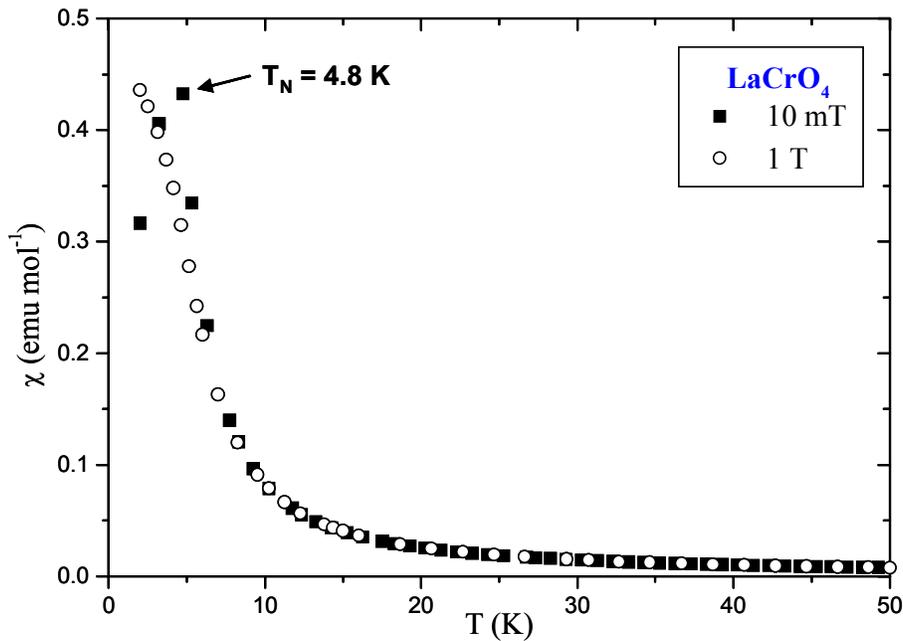


Figura 4.5. Variación de la susceptibilidad magnética del LaCrO₄ con la temperatura entre 2 y 50 K y en presencia de campos magnéticos externos de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10 \text{ mT}$ y 1T, respectivamente.

Se han realizado medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, hasta un valor máximo del campo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T. La figura 4.6 muestra los resultados obtenidos a las temperaturas de 2, 5 y 30 K. Los datos correspondientes a 2 K indican que la magnetización del LaCrO₄ toma valores relativamente pequeños cuando se aplican campos bajos. En la zona comprendida entre 0 y 0.2 T aproximadamente, la magnetización varía de forma lineal con el campo aplicado. Sin embargo, al seguir aumentando el campo externo, se observa un incremento muy significativo de la magnetización. A campos aplicados superiores a $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.8$ T, la magnetización presenta una fuerte tendencia a la saturación. Cuando se alcanza el campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T, dicha magnetización no se encuentra completamente saturada, aunque muestra una tendencia a hacerlo a un valor de $0.85 \mu_B$, que resulta ser ligeramente inferior al teórico para un ión de transición 3d cuya contribución orbital al momento magnético se encuentra completamente “congelada” ($2S = 1\mu_B$). Esta diferencia puede indicar la presencia de una contribución orbital muy pequeña que se opondría al momento angular de spin. Cuando se realizan las medidas a una temperatura de 5 K, la dependencia de la magnetización con el campo aplicado se asemeja a una función de Brillouin para $S = \frac{1}{2}$, como ya anteriormente se ha mencionado. Por otro lado, cuando la temperatura es 30 K, la magnetización muestra una variación completamente lineal. Este comportamiento descrito de la magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas confirma igualmente el valor determinado previamente de la temperatura de Néel para el LaCrO₄.

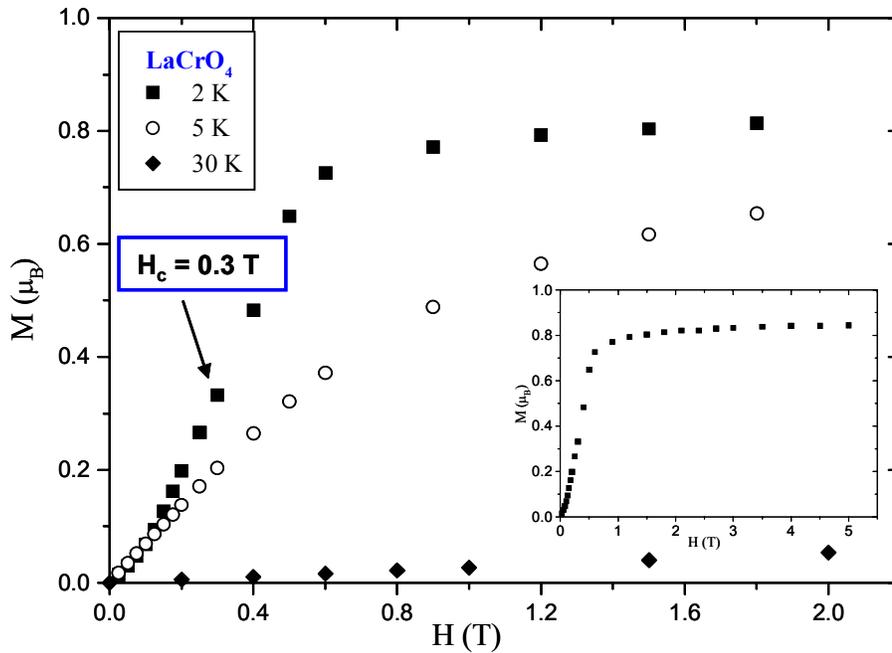


Figura 4.6. Dependencia de la magnetización del LaCrO₄ con el campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, hasta un valor máximo del campo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 2$ T. El recuadro muestra los valores de la magnetización a la temperatura de 2 K hasta un campo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T.

Se ha de hacer énfasis en que la variación de la magnetización con el campo aplicado a la temperatura de 2 K presenta las características propias de una transición metamagnética. En ella, el campo aplicado perturba el acoplamiento antiparalelo de los momentos ordenados, de manera que al alcanzar un determinado campo crítico, los momentos se alinean en la dirección del campo y se obtiene así el estado de saturación. En general, la energía magnética total de un material se compone de la energía de anisotropía, la de intercambio y la procedente de la interacción Zeeman con el campo externo. Cuando el campo se aplica en la dirección de alineamiento de los momentos ordenados y la energía de anisotropía magnética es elevada, dichos momentos permanecen acoplados de forma antiferromagnética hasta alcanzar un determinado campo crítico, en el cual se produce la inversión de los momentos ordenados que eran perpendiculares al campo aplicado y se alcanza la saturación. Si la anisotropía es débil, la transición es progresiva y tiene lugar a través de configuraciones magnéticas oblicuas. Por el contrario, si se aplica el campo en una dirección perpendicular a la de ordenación de los momentos magnéticos, la transición también ocurrirá a través de configuraciones oblicuas. Sin embargo, en este segundo caso el

campo magnético necesario para lograr la saturación de los momentos magnéticos será significativamente superior al caso anterior, ya que la anisotropía magnética estaría favoreciendo una orientación de los momentos perpendicular a la dirección del campo aplicado [19, 20]. En el caso de la muestra en polvo del LaCrO₄ estudiada durante este trabajo, la orientación de la configuración magnética del estado ordenado con respecto al campo aplicado variará de una partícula a otra. En consecuencia, la transición metamagnética tendrá lugar a diferentes valores del campo aplicado, y experimentalmente el salto de la magnetización no será tan pronunciado como el esperable en un monocristal. En este caso, el campo crítico promedio se ha determinado a partir del punto de inflexión de la curva de la magnetización. De esta forma, se ha obtenido un valor del campo crítico de $\mu_0 H_c = 0.3T$. Esta es la primera observación experimental de la transición metamagnética en el compuesto LaCrO₄ aunque, en general, siempre y cuando se aplicaran campos magnéticos suficientemente elevados, cabría esperar una transición de este tipo en todo material antiferromagnético.

4.4. Determinación de la estructura magnética

Teniendo en cuenta el valor de la temperatura de Néel (4.8 K) determinado previamente mediante las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización descritas en el apartado anterior de este Capítulo, se han llevado a cabo experimentos de difracción de neutrones en el equipo D1B ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) de alto flujo del Institut Laue-Langevin (Grenoble, Francia), a diferentes temperaturas entre 2 y 10 K. El objetivo de estos experimentos ha sido la determinación experimental de la estructura magnética del LaCrO₄ a bajas temperaturas. Entre 10 y 5 K, los máximos de difracción de origen nuclear pueden ser atribuidos a la estructura tipo monazita del LaCrO₄. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 5 K, se observa la aparición de una nueva reflexión de Bragg a un ángulo de difracción de $2\theta \approx 5.31^\circ$, cuya intensidad crece al disminuir la temperatura, como puede observarse en la Figura 4.7. Este hecho confirma el valor previamente determinado de la temperatura de Néel, a partir del estudio realizado de la susceptibilidad magnética y magnetización en este óxido, e indica que dicha reflexión adicional se origina en la interacción magnética que tiene lugar entre el momento del neutrón y los momentos ordenados de la subred de Cr⁵⁺ en el LaCrO₄. El análisis de los datos de difracción a temperaturas inferiores a 5 K requiere el refinamiento simultáneo de la estructura cristalina y

magnética de este compuesto. Sin embargo, los diagramas de difracción de neutrones obtenidos en el difractor D1B no contienen el número suficiente de reflexiones independiente para poder determinar todos los parámetros atómicos de la estructura tipo monazita de simetría monoclinica y, simultáneamente, la estructura magnética del LaCrO₄. Para ello, se ha analizado a la vez los datos de difracción de neutrones obtenidos en los equipos D1B del Institut Laue-Langevin y G42 ($\lambda = 2.3433 \text{ \AA}$) del Laboratoire Léon-Brillouin, a la misma temperatura de 2 K. De esta manera, la información experimental adicional contenida en el diagrama de difracción del G42 permite refinar la estructura cristalina del LaCrO₄, mientras que su estructura magnética puede ser determinada mediante los datos obtenidos en el D1B.

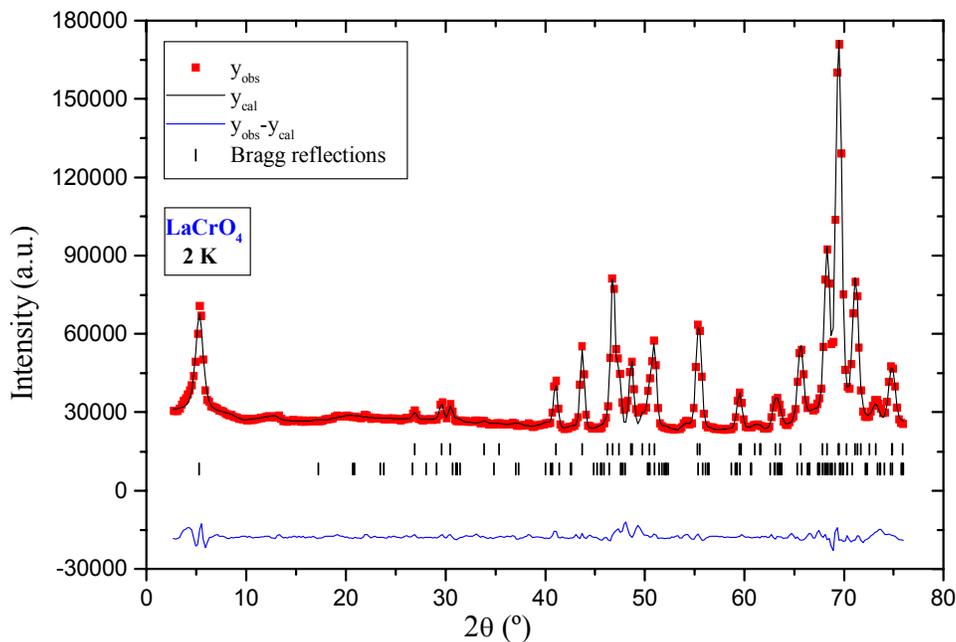


Figura 4.7. Diagrama de difracción del LaCrO₄ a 2 K, analizado teniendo en cuenta tanto la estructura cristalina tipo monazita como la estructura magnética que se propone en este trabajo.

Dicha reflexión de origen magnético que aparece a temperaturas inferiores a 5 K puede ser asignada mediante un vector de propagación $\mathbf{k} = (0,0,0.24(1))$. La posible inconmensurabilidad de la estructura magnética con respecto a la cristalina se encuentra dentro de la incertidumbre experimental a 2 K, por lo que la descripción de la estructura magnética resultante se llevará a cabo a partir del vector $\mathbf{k} = (0,0,\frac{1}{4})$. Este vector se encuentra en el interior de la zona de Brillouin, pero \mathbf{k} no resulta ser equivalente a $-\mathbf{k}$. En consecuencia, las posibles

estructuras magnéticas están descritas mediante los dos brazos de la estrella del vector \mathbf{k} . En general, el momento magnético del átomo j , situado en la celda unidad cuyo origen se encuentra en el punto de la red \mathbf{R}_1 , de la estructura magnética caracterizada por el conjunto de vectores de propagación $\{\mathbf{k}\}$, se encuentra definido a partir de la serie de Fourier [21]:

$$\mathbf{m}_{lj} = \sum_{\{\mathbf{k}\}} \mathbf{S}_{\mathbf{k}j} \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1) \quad (4.1)$$

en donde $\mathbf{R}_1 = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}$, siendo l_1, l_2, l_3 números enteros o semienteros (cuando la celda unidad es centrada). En este caso, j se extiende a los cuatro átomos de cromo presentes en la celda unidad del LaCrO₄: Cr1 (x, y, z) , Cr2 $(-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2})$, Cr3 $(-x, -y, -z)$, Cr4 $(x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$.

Al tener en cuenta los dos vectores \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ de la estructura magnética, la expresión (4.1) da lugar a:

$$\mathbf{m}_{lj} = \mathbf{S}_{\mathbf{k}j} \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1) + \mathbf{S}_{-\mathbf{k}j} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1) \quad (4.2)$$

Para obtener momentos magnéticos \mathbf{m}_{lj} reales, se tiene que cumplir la condición: $\mathbf{S}_{-\mathbf{k}j} = \mathbf{S}_{\mathbf{k}j}^*$. Los coeficientes de Fourier se pueden escribir como:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}j} = \frac{1}{2} (\mathbf{S}_{kj}^R + i \mathbf{S}_{kj}^I) \exp(-2\pi i \phi_j) \quad (4.3)$$

que lleva a la expresión:

$$\mathbf{m}_{lj} = \mathbf{S}_{kj}^R \cos 2\pi(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1 + \phi_j) + \mathbf{S}_{kj}^I \sin 2\pi(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1 + \phi_j) \quad (4.4)$$

El valor de la fase ϕ_j determina la orientación relativa de los diferentes momentos magnéticos de los átomos en las celdas de origen \mathbf{R}_1 . En el caso de una estructura magnética sinusoidal de tipo axial, como la determinada para el LaCrO₄ a partir de los datos de difracción

de neutrones, la componente imaginaria se anula ($\mathbf{S}_{kj}^I = 0$), por lo que la parte real equivale a $\mathbf{S}_{kj}^R = \mu_{Cr}^S \mathbf{u}$. Teniendo en cuenta estos valores, la ecuación (4.4) se transforma en:

$$\mathbf{m}_{lj} = \mu_{Cr}^S \cos 2\pi(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l + \phi_j) \mathbf{u} \quad (4.5)$$

Como el vector de propagación determinado experimentalmente es $\mathbf{k} = (0, 0, \frac{1}{4})$, se tiene el resultado final:

$$\mathbf{m}_{lj} = \mu_{Cr}^S \cos 2\pi \left(\frac{l_3}{4} + \phi_j \right) \mathbf{u} \quad (4.6)$$

El análisis de los datos de difracción de neutrones a 2 K resulta ser consistente con un modelo de la estructura magnética caracterizado por un vector de propagación $\mathbf{k} = (0, 0, \frac{1}{4})$, y con los momentos magnéticos ordenados de la subred de Cr⁵⁺ que constituyen la onda sinusoidal situados a lo largo del eje *b* cristalográfico. La estructura magnética resultante se muestra en la Figura 4.8. El acoplamiento de los cuatro átomos de Cr⁵⁺ dentro de una celda unidad se puede describir mediante un modo A_y (+--+), según la notación introducida por Bertaut [22]. El valor experimental obtenido para la amplitud de dicha onda es de: $\mu_{Cr}^S = 1.65(4) \mu_B$. Dicho valor es superior al correspondiente al ión Cr⁵⁺ sin contribución angular: $2S = 1 \mu_B$. Sin embargo, hay que indicar que no resulta posible determinar el valor de la fase de dicha onda sinusoidal, al no afectar de manera significativa al diagrama de difracción calculado. El factor de acuerdo obtenido en el refinamiento de la estructura magnética presenta un valor de $R_{mag} = 8.34$.

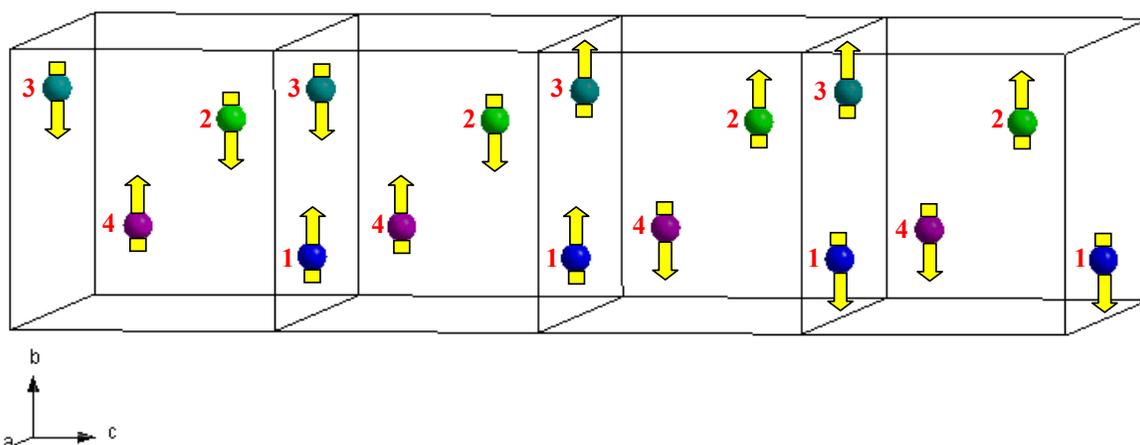


Figura 4.8. Estructura magnética del LaCrO₄ a 2 K. Se muestran únicamente los cuatro átomos de cromo en cada celda unidad. Se ha tomado un valor arbitrario para la fase de la onda sinusoidal resultante para cada tipo de átomo de cromo.

4.5. Conclusiones

En el estudio realizado del compuesto LaCrO₄ durante este trabajo, se han empleado las técnicas de difracción de rayos X y neutrones para llevar a cabo su caracterización estructural a temperatura ambiente, así como para estudiar la evolución de la estructura tipo monazita con la temperatura. Los resultados obtenidos han permitido describir de forma precisa los poliedros de coordinación de los iones La³⁺ y Cr⁵⁺. En ambos casos, los datos de distancias y ángulos de enlace indican que la simetría corresponde al grupo puntual C₁. La elección del poliedro de coordinación del La³⁺ formado por nueve átomos de oxígeno conduce a una descripción más sencilla y adecuada de la estructura tipo monazita. Se han realizado asimismo medidas de susceptibilidad y magnetización, observándose la existencia de un orden antiferromagnético en la subred del Cr⁵⁺ a temperaturas inferiores a 4.8 K. Cuando se aplica un campo magnético superior a 0.3 T a una temperatura de 2 K, se induce una transición metamagnética en este compuesto. Estos hechos han permitido planificar los experimentos de difracción de neutrones a baja temperatura. El análisis de los resultados obtenidos ha permitido la determinación de la estructura magnética de este óxido, la cual se puede describir mediante un vector de propagación $k =$

$(0,0,\frac{1}{4})$. La amplitud de la onda sinusoidal a 2 K resulta ser de $\mu_{Cr}^S = 1.65(4) \mu_B$. Además, los momentos magnéticos ordenados se encuentran localizados a lo largo del eje *b* cristalográfico.

4.6. Bibliografía

- [1] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* 3 (1950) 337
- [2] R. C. L. Mooney, *Z. Kristallogr.* 117 (1962) 371
- [3] C. W. Bjorklund, *Am. Chem. Soc. Jour.* 79 (1957) 6347
- [4] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* 244 (1996) 247
- [5] M. K. Carron, M. E. Morse, K. J. Murata, *Amer. Min.* 43 (1958) 985
- [6] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 323 (1963) 44
- [7] R. C. Ropp, B. Carrol, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1153
- [8] J. D. Carter, H. U. Anderson, M. G. Shumsky, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 551
- [9] Y. Aoki, H. Konno, H. Tachikawa, M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 1197
- [10] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 1
- [11] Y. Aoki, H. Konno, H. Tachikawa, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1214
- [12] R. A. Young, “The Rietveld Method”, Oxford University Press, Oxford, 1995
- [13] J. Rodríguez-Carvajal, en *Abs. of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, 1990*, p. 127
- [14] C. E. Rice, W. R. Robinson, *Acta Cryst.* B32 (1976) 2232
- [15] D.F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* 95 (1984) 231
- [16] G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 101
- [17] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25 (1969) 925
- [18] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons Inc., 1986
- [19] D. E. G. Williams, “The Magnetic Properties of Matter”, Ed. Longmann, 1966
- [20] I. S. Jacobs, P. E. Lawrence, *Phys. Rev.* 164(2) (1967) 866
- [21] Y. A. Izyumov, V. E. Naish, R. P. Ozerov, “Neutron Diffraction of Magnetic Materials”, Consultants Bureau, Plenum, Nueva York, 1991
- [22] E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* A24 (1968) 217

Capítulo 5

RCrO₄ (R = Y, Lu): tierra rara diamagnética

5.1. Introducción

La caracterización estructural del mineral “xenotime” (YPO₄), llevada a cabo a principios del siglo XX, indicó que éste era isoestructural con el mineral zircón (ZrSiO₄) [1]. Pocos años después, fue descrita una estructura cristalina semejante para los compuestos YVO₄ [2] e YAsO₄ [3]. Estos trabajos abrieron un gran abanico de posibilidades en la preparación de nuevos óxidos de fórmula general RXO₄ (R = tierra rara, X = P, As, V). Los óxidos YXO₄ además constituyen matrices adecuadas para la introducción de iones luminiscentes, originando materiales ópticos con aplicación inmediata en dispositivos tecnológicos. El primer ejemplo significativo de este tipo de aplicación es el Eu³⁺:YVO₄, que ha sido usado extensamente como componente emisor en tubos de rayos catódicos presente en las televisiones en color [4]. Todos estos hechos han impulsado, por una parte, la caracterización exhaustiva de la estructura tipo zircón en estos compuestos, principalmente mediante datos de difracción de rayos X de monocristal y en polvo cristalino [5-9]. Por otra parte, se han realizado numerosos estudios detallados referentes a las propiedades ópticas de los diferentes iones de tierras raras constituyentes de las matrices de YXO₄, con el fin de poder optimizar los materiales resultantes y elegir el ión luminiscente más adecuado para cada aplicación. Se han empleado para ello diversas técnicas físicas entre las que destacan, por su extendida aplicación y por los importantes resultados a que han dado lugar, la Resonancia de Spin Electrónico (ESR) y la Espectroscopia Óptica [10-16].

El ión [CrO₄]³⁻ ha sido introducido en un número apreciable de matrices para poder estudiar sus propiedades electrónicas. Este ión constituye un caso ideal para comprobar la validez de los modelos de orbitales moleculares y del campo de los ligandos en la estructura electrónica de entornos tetra-coordinados propios de metales de transición. Experimentalmente, los datos de ESR revelan información sobre el estado fundamental, mientras que la Espectroscopia Óptica da lugar a la determinación de la separación energética de los diferentes niveles electrónicos excitados [17-21]. El identificar este ión [CrO₄]³⁻ en diferentes compuestos permite estudiar el efecto de la simetría local en el diagrama de niveles resultante y en su diagrama vibracional asociado [22].

En este Capítulo, se describen los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄. Los datos estructurales existentes en la bibliografía, basados en experimentos de difracción de rayos X, indican que ambos compuestos a temperatura ambiente cristalizan en el tipo estructural zircón, de la misma manera que los óxidos YXO₄ y LuXO₄ (X = P, As, V) [23, 24]. Además, la introducción del ión Cr⁵⁺ (S = 1/2) en la estructura resulta interesante a la hora de estudiar las propiedades magnéticas de dichos compuestos. En este sentido, cabe destacar que existe un orden magnético en ambos óxidos a bajas temperaturas. Sin embargo, mientras que en el YCrO₄ los iones Cr⁵⁺ se ordenan de forma ferromagnética (T_C = 9.2 K), en el LuCrO₄ aparece un orden de tipo antiferromagnético (T_N = 9.1 K). El cambio de entropía asociado con la transición magnética, determinado a partir de medidas de calor específico, indica que únicamente dos niveles electrónicos del Cr⁵⁺ se encuentran involucrados en dicha transición [25, 26]. Dichos niveles se originan en el desdoblamiento Zeeman del nivel fundamental ²A₁(d_{z²}), ver Capítulo 3 de esta memoria, siendo la separación energética del primer nivel excitado ²B₁(d_{x²-y²}) significativamente superior a ≈ 10 K. El comportamiento magnético del ión Cr⁵⁺ puede ser descrito de forma adecuada mediante la Teoría del campo molecular [25]. Además, este ión se comporta de forma isotrópica desde el punto de vista magnético, según se deduce del valor experimental de su tensor g espectroscópico [19, 24].

Durante este trabajo, para estudiar la estructura cristalina tipo zircón en estos compuestos y su evolución con la temperatura, se han realizado experimentos de difracción de rayos X a temperatura ambiente y de difracción neutrones a diferentes temperaturas en un intervalo comprendido entre 2 y 300 K. Debido al relativamente bajo poder de dispersión frente a los rayos X de los átomos de oxígeno frente al cromo y, especialmente, al itrio y al lutecio, se obtienen

valores poco precisos de las posiciones atómicas de los átomos de oxígeno y de las distancias de enlace. Este inconveniente no se presenta en la difracción de neutrones, por lo que su empleo en este caso ha dado lugar a la obtención de mejores resultados que permiten una determinación más precisa de la estructura cristalina. Estos resultados han podido ser comparados con los datos estructurales existentes en la bibliografía en los compuestos isoestructurales YXO₄ y LuXO₄ (X = P, As, V). El análisis de los difractogramas de neutrones registrados a temperaturas inferiores a 9 K ha permitido la determinación de la estructura magnética de estos compuestos. El estudio de las propiedades magnéticas asimismo, se ha realizado a partir de los datos obtenidos en las diferentes medidas realizadas tanto de susceptibilidad magnética como de magnetización. Además, se han llevado a cabo experimentos de Rotación-relajación de muones en el compuesto YCrO₄. Los datos obtenidos en este estudio serán presentados en el Capítulo 6 de esta memoria, con el fin de poderlos comparar con los correspondientes al óxido GdCrO₄. Las conclusiones correspondientes a las propiedades magnéticas de los compuestos YCrO₄ e LuCrO₄ servirán como base para el estudio de los restantes miembros de la familia de compuestos RCrO₄, ya que tanto el Y³⁺ como el Lu³⁺ son iones diamagnéticos. Se puede pues valorar de forma selectiva el efecto que el ión Cr⁵⁺ produce en las propiedades magnéticas de los restantes óxidos, en los cuales el ión de tierra rara es paramagnético.

5.2. Caracterización estructural

Las muestras de YCrO₄ y LuCrO₄ se han caracterizado inicialmente mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente. Para su análisis se han empleado como valores iniciales los correspondientes al YVO₄ [6]. Los resultados así obtenidos, han servido como punto de partida para el refinamiento de la estructura cristalina de ambos compuestos a partir de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente. Posteriormente, se ha procedido a estudiar la evolución de dicha estructura cristalina al disminuir la temperatura. El estudio de la estructura cristalina y magnética (ver sección 5.3) se ha llevado a cabo a partir de experimentos de difracción de neutrones en los equipos G42 del Laboratoire Léon-Brillouin (Saclay, Francia) y D1B del Institut Laue-Langevin (Grenoble, Francia). La Figura 5.1 muestra el diagrama de difracción de neutrones refinado del LuCrO₄ a temperatura ambiente. En el caso del YCrO₄, no se ha observado la aparición de ninguna fase secundaria en una cantidad significativa. Por el contrario, en la muestra de LuCrO₄ se encuentra presente un $\approx 6\%$ de Cr₂O₃, procedente del

Cr(NO₃)₃·9H₂O de partida. Dicho óxido da lugar a un orden antiferromagnético a temperaturas inferiores a $T_N = 308$ K [27-30]. En consecuencia, tanto su contribución nuclear como magnética ha sido incluida en el análisis de los datos de difracción de la muestra de LuCrO₄.

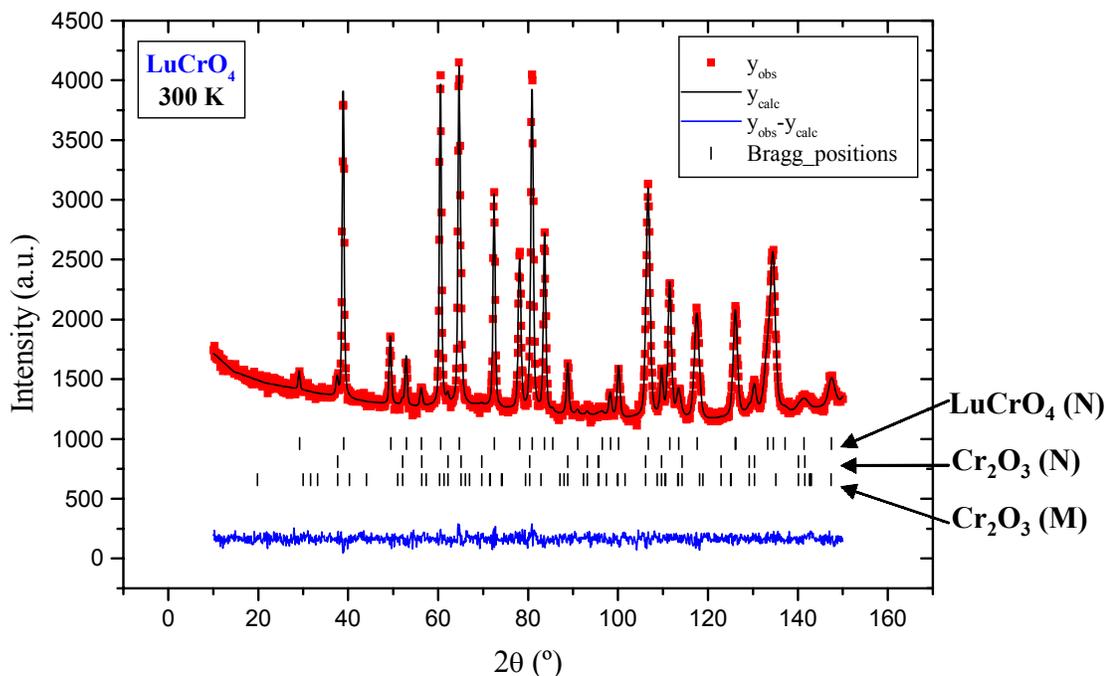


Figura 5.1. Diagrama de difracción de neutrones del LuCrO₄ a temperatura ambiente. Se incluye la contribución nuclear (N) del LuCrO₄, así como la nuclear (N) y magnética (M) del ≈6% Cr₂O₃ presente en la muestra.

La Tabla 5.1 muestra los valores experimentales de los parámetros reticulares de ambos compuestos a temperatura ambiente, junto con los parámetros de acuerdo obtenidos en los refinamientos. Estos resultados confirman la estructura tipo zircón de simetría tetragonal en los dos casos. El cociente “c/a” constituye un índice de tetragonalidad de la estructura, al indicar la desviación de la celda unidad cristalográfica con respecto a la simetría cúbica. Al sustituir Y³⁺ por Lu³⁺ en la estructura cristalina, se produce una disminución apreciable del volumen de la celda unidad. Este efecto resulta ser una consecuencia de la contracción lantánida. Sin embargo, el cociente “c/a” sufre un aumento muy pequeño ($c/a \approx 0.88$), por lo que se puede concluir que la disminución del tamaño de la celda unidad tiene lugar de manera isotrópica.

Tabla 5.1. Valores experimentales de los parámetros reticulares de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ a temperatura ambiente, junto con el cociente “c/a”, el volumen de la celda unidad y los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos de los datos de difracción de rayos X y neutrones.

T = 300 K							
R	Técnica	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å³)	R_F	R_{wp}
Y	Dif. rayos X	7.106(5)	6.246(1)	0.879(1)	315.4(5)	4.2	18.5
	Dif. neutrones	7.1057(2)	6.2389(2)	0.8780(1)	315.01(1)	0.5	0.9
Lu	Dif. rayos X	7.020(4)	6.195(1)	0.882(1)	305.3(4)	4.5	16.4
	Dif. neutrones	7.0238(1)	6.1963(1)	0.8822(1)	305.69(1)	1.7	1.9

La estructura tipo zircón se encuentra caracterizada por una simetría tetragonal que resulta compatible con el grupo espacial I4₁/amd, por la ausencia de reflexiones (*hkl*) para las cuales $h+k+l = 2n+1$. Además, no se observan experimentalmente las reflexiones del tipo (*hk0*), salvo que *h* y *k* sean ambos pares. Existen cuatro pesos fórmula por celda unidad cristalográfica ($Z = 4$). Tanto los iones de tierras raras como el Cr⁵⁺ ocupan posiciones cristalográficas de multiplicidad cuatro. Tomando el origen en 2/m, dichas posiciones son: 4a $(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})$ para Y³⁺ y Lu³⁺, y 4b $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$ para el Cr⁵⁺, ambas de simetría $\bar{4}m2$. Por otro lado, dentro de las diferentes posiciones de multiplicidad dieciséis que presenta el grupo espacial I4₁/amd, únicamente la posición 16h (0,y,z) para los átomos de oxígeno da lugar a tetraedros [CrO₄]³⁻ aislados. Los valores experimentales obtenidos del análisis de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente son: $y = 0.4337(2)$, $z = 0.1999(3)$ (YCrO₄); $y = 0.4355(2)$, $z = 0.1989(2)$ (LuCrO₄).

En este tipo estructural, el ión Cr⁵⁺ se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno en la primera esfera de coordinación, dando lugar a una simetría tetraédrica. La Figura 5.2 muestra los poliedros de coordinación en la estructura tipo zircón. Las aristas que unen los átomos de oxígeno O(5)-O(6) y O(9)-O(10) son paralelas a lo largo del eje *a* de la estructura. Si todos los ángulos y las distancias de enlace del [CrO₄]³⁻ fueran iguales, daría lugar a un grupo puntual T_d.

Sin embargo, en este caso el tetraedro presenta una distorsión axial a lo largo del eje *c* cristalográfico, la cual disminuye el valor de los ángulos O(5)-Cr-O(6) y O(9)-Cr-(10) con respecto al valor de 109.5° correspondiente al tetraedro sin distorsionar. Además, los restantes cuatro ángulos de enlace del tetraedro presentan valores superiores a 109.5°. Por el contrario, experimentalmente se observa un único valor para la distancia de enlace Cr-O. Estos resultados indican que la simetría del poliedro [CrO₄]³⁻ corresponde a un grupo puntual D_{2d}.

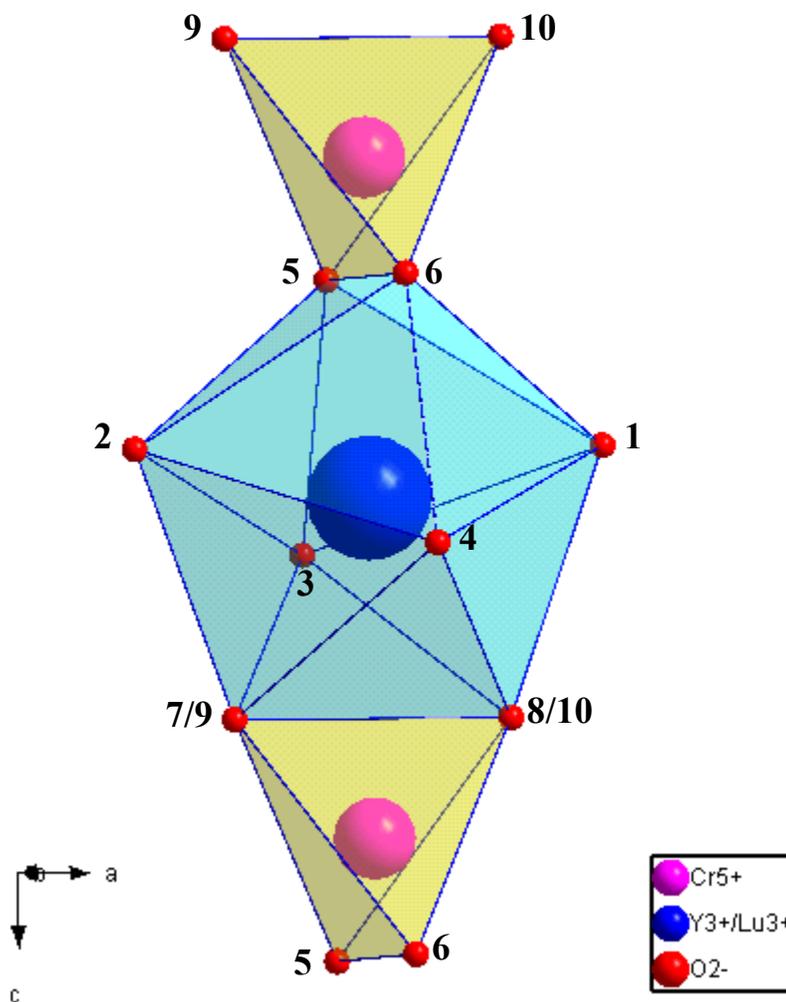


Figura 5.2. Poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻ presentes en la estructura tipo zircón.

La Tabla 5.2 recoge los valores experimentales a temperatura ambiente obtenidos durante este trabajo para las distancias y ángulos de enlace del [CrO₄]³⁻ en los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄, junto con los valores existentes en la bibliografía para los compuestos isoestructurales RXO₄ (R = Y, Lu; X = P, As, V). Es de destacar que la sustitución del ión Y³⁺ por Lu³⁺ en la

estructura no produce cambios apreciables en el poliedro de coordinación [XO₄]³⁻. Por el contrario, si en dicho poliedro se intercambia Cr⁵⁺ por P⁵⁺, As⁵⁺ o V⁵⁺, la distancia de enlace aumenta o disminuye en función del radio iónico del ión X⁵⁺. Pero además, aparecen cambios en los ángulos de enlace O-X-O, los cuales son más significativos cuando la diferencia en tamaño de los iones X⁵⁺ intercambiados resulta mayor.

Tabla 5.2. Valores experimentales de las distancias y ángulos de enlace del tetraedro [XO₄]³⁻ en compuestos RXO₄ (R = Y, Lu; X = P, As, Cr, V) con estructura tipo zircón.

T = 300 K						
	YCrO ₄	^a YVO ₄	^b LuPO ₄	^b LuAsO ₄	LuCrO ₄	^a LuVO ₄
d(X-O) / Å	1.702(2)	1.7088(7)	1.533(3)	1.681(2)	1.700(2)	1.7067(7)
O(5)-X-O(6) (°)	100.2(2)	100.28(4)	102.5	98.5	100.1(1)	100.29(4)
O(5)-X-O(9) (°)	114.3(1)	114.25(2)	113.1	115.2	114.3(1)	114.24(2)

^aref. [31], ^bref. [8]

El ión de tierra rara R³⁺ (ya sea Y³⁺ o Lu³⁺) en este tipo estructural, presenta ocho átomos de oxígeno en su entorno de coordinación, ver Figura 5.2. El poliedro resultante [RO₈]¹³⁻ se denomina bisdisfenoide, y se puede describir mediante dos tetraedros de oxígeno de diferente tamaño interpenetrados [32]. Según la numeración adoptada en la Figura 5.2, dichos tetraedros se encontrarían formados por los átomos de oxígeno O(1)-O(2)-O(3)-O(4) y O(5)-O(6)-O(7)-O(8). En este caso, los átomos O(7) y O(8) son equivalentes a los átomos O(9) y O(10) del tetraedro de cromo inferior, como queda indicado en la Figura. En la Tabla 5.3 se muestran los valores experimentales a temperatura ambiente de las distancias y ángulos de enlace del poliedro [RO₈]¹³⁻ en los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄. El tetraedro formado por O(5)-O(6)-O(9)-O(10) presenta un valor de la distancia R-O mayor. Hay que indicar que las cuatro distancias R-O(5), R-O(6), R-O(9) y R-O(10) resultan ser iguales (2.411(1) Å ó 2.393(1) Å, según Tabla 5.3). Sin embargo, este tetraedro presenta una elongación a lo largo de eje *c* cristalográfico, similar al descrito anteriormente para el poliedro [CrO₄]³⁻. Esto da lugar a dos ángulos de enlace equivalentes O(5)-R-O(6) y O(9)-R-O(10) menores que el ángulo tetraédrico sin distorsionar de 109.5°. Además, los restantes cuatro ángulos de enlace (O(5)-R-O(9), O(5)-R-O(10), O(6)-R-O(9) y O(6)-R-O(10)),

equivalentes entre sí, poseen un valor superior al mencionado de 109.5°. Por el contrario, el segundo tetraedro de oxígenos que compone el bisdisfenoide O(1)-O(2)-O(3)-O(4) presenta un efecto de compresión a lo largo del eje *c* cristalográfico. Se trata de un tetraedro con un valor para las cuatro distancias de enlace menor que en el caso del primer tetraedro descrito (2.296(2) Å ó 2.256(2) Å, ver Tabla 5.3). La compresión mencionada origina dos ángulos de enlace equivalentes mayores de 109.5°, formados por O(1)-R-O(2) y O(3)-R-O(4). Los restantes cuatro ángulos de enlace ((O(1)-R-O(3), O(1)-R-O(4), O(2)-R-O(3) y O(2)-R-O(4)), igualmente equivalentes entre sí, resultan ser menores de 109.5°. Los dos tetraedros que componen el bisdisfenoide conservan un eje cuaternario de rotación-inversión ($\bar{4}$) común a lo largo del eje *c* cristalográfico. Consecuentemente, la simetría del bisdisfenoide [RO₈]¹³⁻ resultante puede ser descrita mediante el grupo puntual D_{2d}. Hay que mencionar también que la sustitución del ión Y³⁺ por Lu³⁺ supone una disminución de las distancias de enlace R-O. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en los correspondientes ángulos de enlace.

Tabla 5.3. Valores experimentales a temperatura ambiente de las distancias y ángulos de enlace del poliedro de coordinación [RO₈]¹³⁻ presente en los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄.

T = 300 K	YCrO₄	LuCrO₄
R-O(1)	2.296(2)	2.256(2)
R-O(5)	2.411(1)	2.393(1)
O(1)-R-O(2)	156.50(1)	156.57(1)
O(1)-R-O(3)	92.362(7)	92.377(7)
O(5)-R-O(6)	65.996(3)	65.577(5)
O(5)-R-O(9)	134.70(1)	134.98(1)

La Figura 5.3 muestra la estructura cristalina tipo zircón que presentan los óxidos YCrO₄ y LuCrO₄. Como puede observarse, esta se encuentra formada por cadenas de bisdisfenoides [RO₈]¹³⁻ y tetraedros [XO₄]³⁻ que se alternan a lo largo del eje *c* cristalográfico compartiendo aristas. La arista común corresponde al tetraedro de mayor tamaño que compone el bisdisfenoide

[RO₈]¹³⁻. Estas cadenas se encuentran unidas entre sí a lo largo del eje *a* e la estructura mediante la compartición de una arista entre dos bisdisfenoides de cadenas diferentes. Por lo tanto un átomo de oxígeno se encuentra coordinado a un R³⁺ y un Cr⁵⁺ de una cadena, y a un R³⁺ de una cadena diferente, con lo que su índice de coordinación resulta ser tres. Una forma alternativa de describir este tipo estructural es mediante cadenas en zig-zag de poliedros [RO₈]¹³⁻ que comparten aristas a lo largo del eje *a*. Dichas cadenas están unidas entre sí mediante tetraedros aislados [XO₄]³⁻ a lo largo del eje *c*. Estas descripciones de la estructura tipo zircón se asemejan a al tipo estructural monazita mencionado en el Capítulo anterior para el LaCrO₄. En este segundo caso, aparecen cadenas formadas por [XO₄]³⁻ y [LaO₉]¹⁵⁻ a lo largo del eje *c* de la estructura. De hecho, el tipo estructural monazita puede considerarse como una distorsión monoclinica de la estructura tipo zircón. En este sentido, se obtienen las siguientes relaciones entre los parámetros reticulares de ambas estructuras: $a_M < a_Z$, $b_M \approx b_Z$ y $c_M \approx c_Z$, tal y como se muestra en la Figura 5.4.

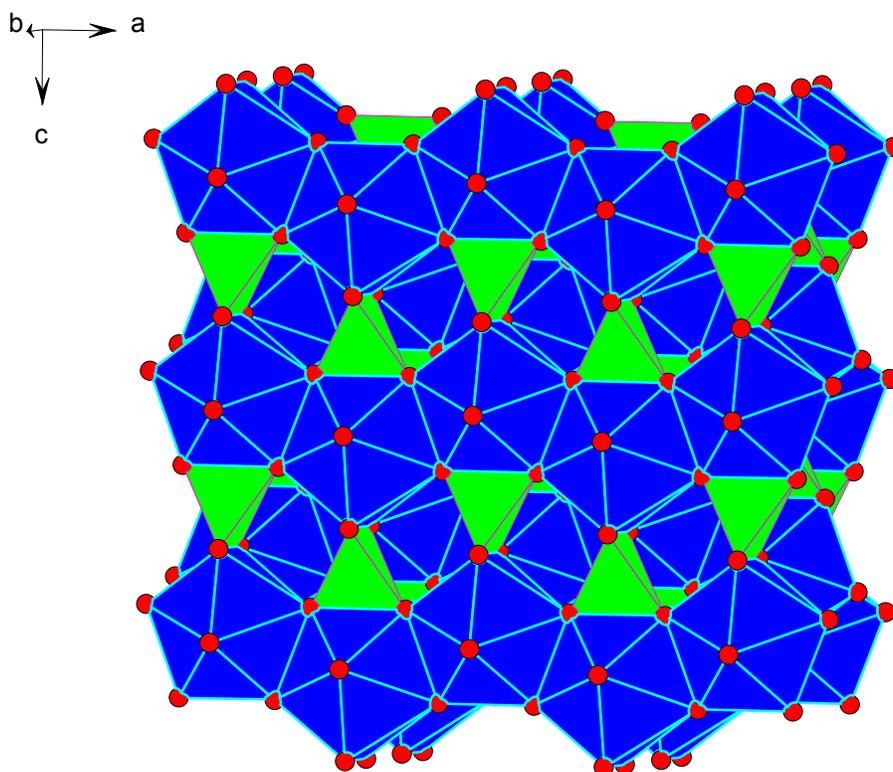


Figura 5.3. Estructura tipo zircón que presentan los compuestos RCrO₄ (R = Y, Lu). El tetraedro [CrO₄]³⁻ se representa en verde, mientras que el poliedro de coordinación [RO₈]¹⁵⁻ aparece en azul y los átomos de oxígeno en rojo.

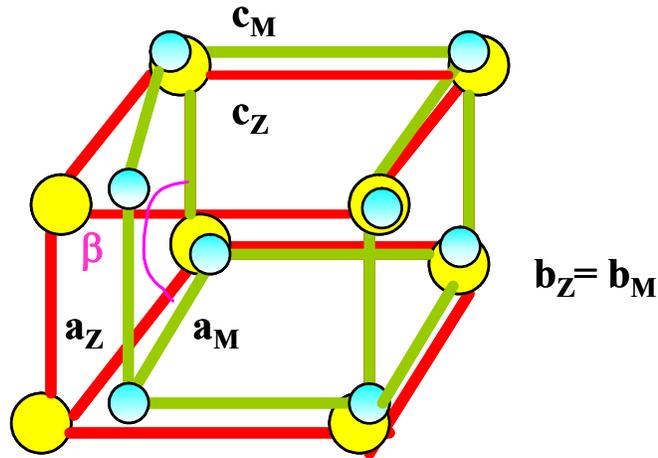


Figura 5.4. Relación entre los parámetros reticulares de los tipos estructurales monazita (M) y zircón (Z).

5.3. Estudio de microtensiones

Durante el análisis de los datos de difracción de neutrones a las diferentes temperaturas de medida elegidas entre 2 y 300 K, correspondientes a los óxidos YCrO₄ y LuCrO₄, se ha observado claramente que determinados máximos de difracción presentaban una anchura mayor que la calculada, teniendo en cuenta únicamente la variación isotrópica de la anchura experimental con el ángulo de difracción. Esta diferencia era especialmente notable en las reflexiones del tipo (*hhl*). En general, el método de Rietveld requiere del análisis global de todos los puntos del diagrama de difracción. Por lo tanto, junto con la modelización del fondo, es necesario ajustar la posición, intensidad y anchura de todos los máximos de difracción experimentales. La forma final de los máximos observados ($h_{2\theta}$) se encuentra formada por la convolución de una contribución instrumental ($g_{2\theta}$) y otra debida a la muestra estudiada ($f_{2\theta}$), de acuerdo con la expresión [33]:

$$h_{2\theta} = g_{2\theta} * f_{2\theta} = (W * G) * f_{2\theta} \quad (5.1)$$

En esta ecuación, se pone de manifiesto que la contribución instrumental se compone de la distribución espectral de la radiación empleada (W) y de la contribución de la óptica y geometría del difractómetro (G). La difracción dinámica de un haz de rayos X por un cristal perfecto produce una reflexión cuya anchura inherente se denomina anchura de Darwin, la cual se representa por una función Lorentziana simétrica. Además de esta anchura, la contribución de la muestra puede ser debida a dos efectos adicionales: el tamaño y forma de las micropartículas (dominios coherentes de difracción), y la presencia de micro-tensiones en la muestra. Ambos efectos pueden ser anisotrópicos, es decir, la anchura de los máximos de difracción puede variar de una reflexión (hkl) a otra, aún encontrándose a valores próximos del ángulo de difracción (2θ).

Durante este estudio, se considera que la contribución de la muestra será debida únicamente a la presencia de microtensiones, al ser éste el efecto predominante que se ha observado experimentalmente en los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄. En general, la dependencia de la anchura integral de la reflexión “ β ” (definida por el cociente: área/intensidad máxima) con la micro-tensión resulta ser del tipo:

$$\beta = k \varepsilon \tan \theta \quad (5.2)$$

en donde “ ε ” representa a la microtensión y “ k ” es una constante cuyo valor depende de la definición de microtensión utilizada. Las microtensiones en un material producen un ensanchamiento de los máximos de difracción, a diferencia de las tensiones macroscópicas que dan lugar a un desplazamiento de algunas reflexiones. Su origen se encuentra en la presencia en la muestra de inhomogeneidades composicionales, defectos puntuales, dislocaciones, faltas de apilamiento, entrecrecimientos, etc. En una muestra policristalina, la magnitud y dirección de la tensión microscópica puede variar de una partícula a otra. Como resultado de ello, se genera una distribución de parámetros reticulares en la muestra. En consecuencia, la anchura de cada reflexión puede ser expresada en función de los parámetros estadísticos que caracterizan a dicha distribución.

El tratamiento de los efectos microestructurales se ha realizado mediante la aproximación de Voigt: los perfiles intrínsecos de la contribución instrumental y de la muestra pueden ser descritos mediante una convolución de componentes Gaussiana y Lorentziana. Esto permite obtener promedios en volumen de las microtensiones y los tamaños de partículas a partir de las

anchuras integrales de dichas componentes. De esta forma, la ecuación 5.2 define la microtensión aparente cuando se emplea “β” como la anchura integral debida a dichas microtensiones. La microtensión máxima (en %%) se define como la cuarta parte de dicha tensión aparente.

El espaciado “d” correspondiente a una determinada reflexión definida por los índices de Miller *hkl* se encuentra dado por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \quad (5.3)$$

en donde {A,...,F} son los parámetros de la red recíproca. Una partícula determinada puede tener su propio conjunto de valores {A,...,F} diferente de los valores medios {<A>,...,<F>}. Los parámetros {A,...,F} se denominarán de aquí en adelante {α_i; i = 1,...,6}. Se supone que los parámetros “α_i” presentan una distribución Gaussiana caracterizada por un valor medio <α_i> y la matriz de covarianzas C_{ij} = <(α_i - <α_i>)(α_j - <α_j>)>, en donde C_{ii}=S_i² corresponde a la varianza del parámetro “α_i”. Cada elemento de la matriz de covarianzas representa una medida de la correlación o asociación entre los valores de “α_i” y “α_j” y sus respectivas dispersiones. De hecho, cada elemento se puede escribir como: C_{ij} = S_i S_j corr(i,j), siendo “corr(i,j)” el termino de correlación entre los parámetros “i” y “j”.

La posición de los máximos de difracción se deriva del valor promedio de *M_{hkl}* dado por:

$$\langle M_{hkl} \rangle = M(\langle \alpha_i \rangle; hkl) \quad (5.4)$$

mientras que el ensanchamiento de las reflexiones se encuentra determinado por la varianza de *M_{hkl}*:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \quad (5.5)$$

Los diferentes términos de esta expresión se pueden reagrupar, dando lugar a la siguiente notación:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (5.6)$$

con los términos S_{HKL} definidos por $H+K+L = 4$. Esta es la formulación que se ha elegido en el desarrollo de este trabajo analizando las posibilidades que presenta el programa Fullprof para dar cuenta de los ensanchamientos anisotrópicos de las reflexiones presentes en los diagramas de difracción de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄. En el caso extremo de una simetría triclinica, se deberían refinar los quince parámetros S_{HKL} independientes. La contribución del ensanchamiento anisotrópico a la anchura a media altura de una reflexión se expresa como:

$$\Gamma_A = [\sigma^2(M_{hkl})]^{1/2} \tan\theta / M_{hkl} \quad (5.7)$$

El perfil asociado a la distribución Gaussiana de microtensiones es igualmente de tipo Gaussiano. Sin embargo, puede ocurrir que la forma de los máximos de difracción no sea puramente Gaussiana. En este caso, se puede introducir un parámetro de contribución Lorentziana “ ζ ”, de tal forma que la función de Voigt resultante que presenta el ensanchamiento anisotrópico, se encuentra caracterizada por las anchuras Gaussiana $(1 - \zeta)\Gamma_A$ y Lorentziana $\zeta\Gamma_A$, respectivamente. Para más detalles, se puede consultar las ref. [34, 35].

Los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ presentan una simetría tetragonal a cualquier temperatura comprendida entre 2 y 300 K. En este tipo de simetría, los parámetros que describen el ensanchamiento anisotrópico debido a la presencia de microtensiones en la muestra son:

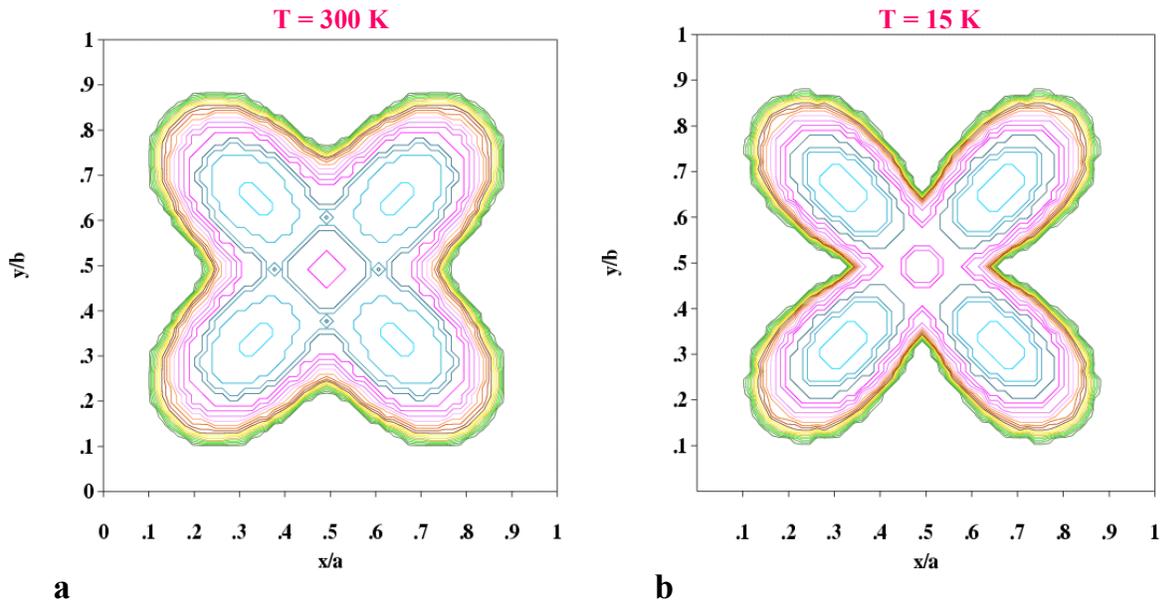
$$S_{400} = S_{040}, S_{202} = S_{022}, S_{004}, S_{220} \quad (5.8)$$

Durante los refinamientos, se ha fijado el valor de $\zeta = 0$, dando lugar a un buen acuerdo entre las intensidades experimentales y las calculadas a cualquier temperatura. En la Tabla 5.4 se recogen los valores experimentales de los parámetros “ S_{hkl} ” mencionados para el LuCrO₄ a varias temperaturas, junto con la microtensión máxima promedio ($\langle \varepsilon \rangle$) y su anisotropía entre paréntesis.

Tabla 5.4. Valores experimentales a diferentes temperaturas de los parámetros que definen el ensanchamiento anisotrópico debido a la presencia de microtensiones en el LuCrO₄.

T(K)	S ₄₀₀	S ₀₀₄	S ₂₂₀	S ₂₀₂	<ε> (%%)
300	0.27(3)	0.19(5)	3.2(1)	0.8(1)	18.77(5.36)
15	0.10(3)	0.20(7)	4.4(1)	0.6(1)	18.10(7.21)
2	0.19(3)	0.21(7)	4.3(2)	0.6(1)	18.88(6.89)

No se ha observado ninguna diferencia significativa en los resultados del análisis de las microtensiones entre los dos compuestos estudiados a cualquier temperatura. La mayor variación con la temperatura aparece en el parámetro “S₂₂₀” entre 300 y 15 K. La Figura 5.5 muestra la distribución espacial de las microtensiones en el plano basal de la estructura de simetría tetragonal a las temperaturas de 300 y 15 K. Sorprendentemente, las microtensiones presentan una preferencia por situarse a lo largo de la diagonal del plano basal. Además, esta preferencia se hace incluso más acusada al disminuir la temperatura hasta 15 K.

**Figura 5.5.** Distribución espacial de las microtensiones en el plano basal del LuCrO₄ a la temperatura de: (a) 300 K, (b) 15 K.

La existencia de microtensiones es un fenómeno común a una gran variedad de materiales. De hecho, se pueden originar incluso durante el propio proceso de síntesis o en la cristalización de la muestra preparada. Sin embargo, en este caso de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ resulta sorprendente que dichas microtensiones presenten una tendencia pronunciada a localizarse en el plano basal de la estructura cristalina. Además, hay que mencionar que la presencia de microtensiones de este tipo no se ha observada previamente en los estudios de difracción de neutrones llevados a cabo en los óxidos isoestructurales RVO₄ a temperatura ambiente [31]. Estos hechos pueden indicar que sean los tetraedros [CrO₄]³⁻ los responsables posibles de las microtensiones y de su distribución espacial. En este sentido, cabe destacar los datos experimentales existentes en la bibliografía acerca de experimentos de Resonancia de Spin Electrónico (ESR) en monocristales de YPO₄ y YVO₄ dopados con Cr⁵⁺ [19]. En ellos, se menciona que los valores experimentales del tensor g y de las constantes de acoplamiento hiperfinas no pueden ser reproducidos teóricamente teniendo en cuenta una simetría puntual D_{2d}. En la ref.[19] se propone la existencia de una simetría menor que permita la mezcla significativa del estado fundamental d_{z^2} con estados excitados. Sin embargo, el ión Cr⁵⁺ no sería susceptible de dar lugar una transición de tipo Jahn-Teller, ya que la simetría D_{2d} elimina la degeneración del estado doblete ²E. Se sugiere pues una distorsión dinámica debida a un efecto de alargamiento y acortamiento alternado a lo largo de los ejes cristalográficos a y b . Otra posibilidad para originar dicha distorsión sería el acercamiento y alejamiento del ión Cr⁵⁺ de forma alternativa a los dos iones R³⁺ situados en la dirección del eje c de la estructura cristalina. En el caso de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄, cualquier movimiento de los átomos de oxígeno que forman el poliedro [CrO₄]³⁻ podría dar lugar a la distribución de microtensiones observada experimentalmente. De hecho, hay que destacar que las aristas que unen los pares de átomos de oxígeno del tetraedro son paralelas a los ejes a y b cristalográficos, tal y como se muestra en la Figura 5.3. Además, hay que considerar la posible contribución del primer estado excitado del ión Cr⁵⁺, cuya densidad electrónica se situaría en el plano basal ($d_{x^2-y^2}$). En este sentido, la medida reciente del espectro de ESR a 77 K del YCrO₄ indica la presencia de una banda relativamente ancha, lo cual puede ser indicativo de efectos de relajación de dicho ión al primer estado excitado [24]. Por lo tanto, cabría esperar que la contribución del estado $d_{x^2-y^2}$ pueda inducir pequeños desplazamientos de los átomos de oxígeno del tetraedro de cromo, lo cual podría a su vez, ser el origen de la distribución de microtensiones en el plano basal observada experimentalmente

durante este trabajo. Para poder confirmar esto, sería de gran importancia poder estimar experimentalmente la separación energética entre los estados d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ mediante, por ejemplo, experimentos de Espectroscopia Óptica. Como se ha mencionado anteriormente, la distribución de microtensiones se hace más acusada al disminuir la temperatura. Sin embargo, hay que resaltar que no se ha observado la aparición de ningún tipo de transición estructural que de lugar a una estructura cristalina de menor simetría a baja temperatura.

5.4. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ ha comenzado con la medida de su susceptibilidad magnética en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 300 K, y en presencia de un campo aplicado de $\mu_0 H_{ex} = 0.1$ T. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.6. En ambos casos, la susceptibilidad sigue una

ley de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ entre 30 y 300 K. A partir del valor experimental de la constante

de Curie (C), se obtiene un valor del momento en la zona paramagnética de $1.68 \mu_B$ (YCrO₄) y $1.65 \mu_B$ (LuCrO₄), respectivamente. Estos valores confirman el estado de oxidación 5+ del cromo en estos compuestos. El valor teórico del momento magnético para un ión 3d con una configuración electrónica d^1 con ausencia de contribución orbital es de $1.73 \mu_B$, parece existir pues, una ligera contribución orbital que se opone al momento de spin, según se deduce de la comparación de los valores experimentales y teórico mencionados. A bajas temperaturas, se observan desviaciones significativas de la ley de Curie-Weiss en ambos compuestos. En el YCrO₄, aparece un orden ferromagnético a temperaturas inferiores a $T_C = 9.0$ K. Este hecho queda confirmado por el valor positivo de la temperatura de Weiss: $\theta = 4.59$ K. Por el contrario, la susceptibilidad magnética del LuCrO₄ presenta un máximo notable a la temperatura de $T_N = 9.9$ K lo que, unido al valor negativo de la temperatura de Weiss: $\theta = -7.84$ K, pone de manifiesto la existencia de un orden antiferromagnético a bajas temperaturas. Los valores de la temperatura de orden magnético de los dos compuestos se encuentran en buen acuerdo con los existentes en la bibliografía [25, 26].

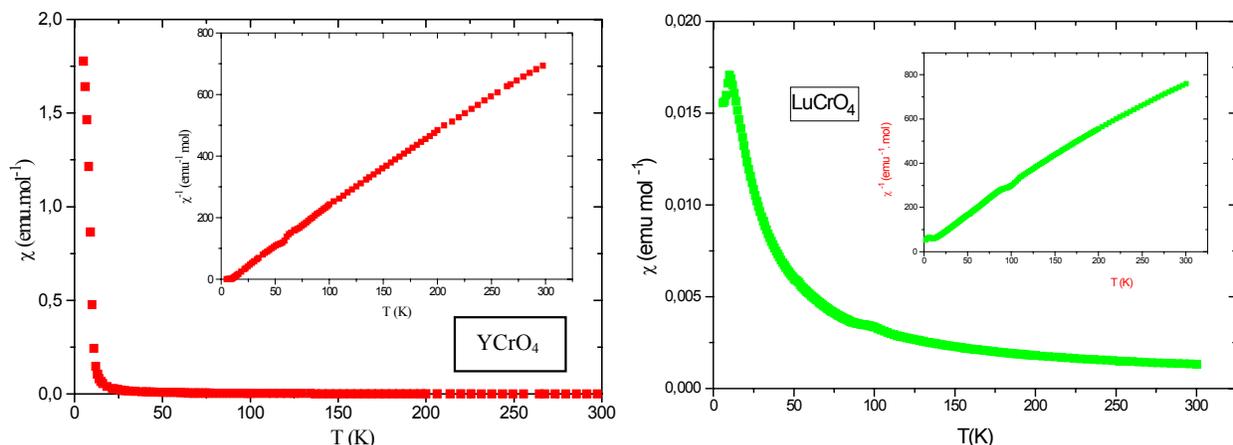


Figura 5.6. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en presencia de un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.1$ T para los compuestos: a) YCrO_4 , b) LuCrO_4 . El recuadro corresponde a la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en cada caso.

En el estado ordenado, la medida de la magnetización en función del campo aplicado presenta diferencias apreciables entre ambos compuestos. Los resultados se muestran en la Figura 5.7. En el caso del YCrO_4 , la curva de primera imanación a 2 K coincide con la esperada para un material ferromagnético. Se alcanza la saturación para un campo externo de tan sólo $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.5$ T. Además, el momento a la saturación a dicha temperatura resulta ser inferior a $0.8 \mu_B$. Este valor indica igualmente la presencia de una pequeña contribución orbital al momento magnético del ión Cr^{5+} , ya que el valor teórico para el momento debido a la contribución de spin es de $2S = 1 \mu_B$. Mientras que a la temperatura de 20 K, la magnetización del YCrO_4 varía de forma lineal con el campo aplicado, al encontrarse en la zona paramagnética. Por el contrario, se obtiene una dependencia lineal de la magnetización del LuCrO_4 a temperaturas inferiores a T_N (9.9 K), tal y como es de prever para un compuesto que presenta un orden antiferromagnético. A diferencia del comportamiento metamagnético observado en el caso del LaCrO_4 , el óxido LuCrO_4 no presenta este fenómeno al menos hasta un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T.

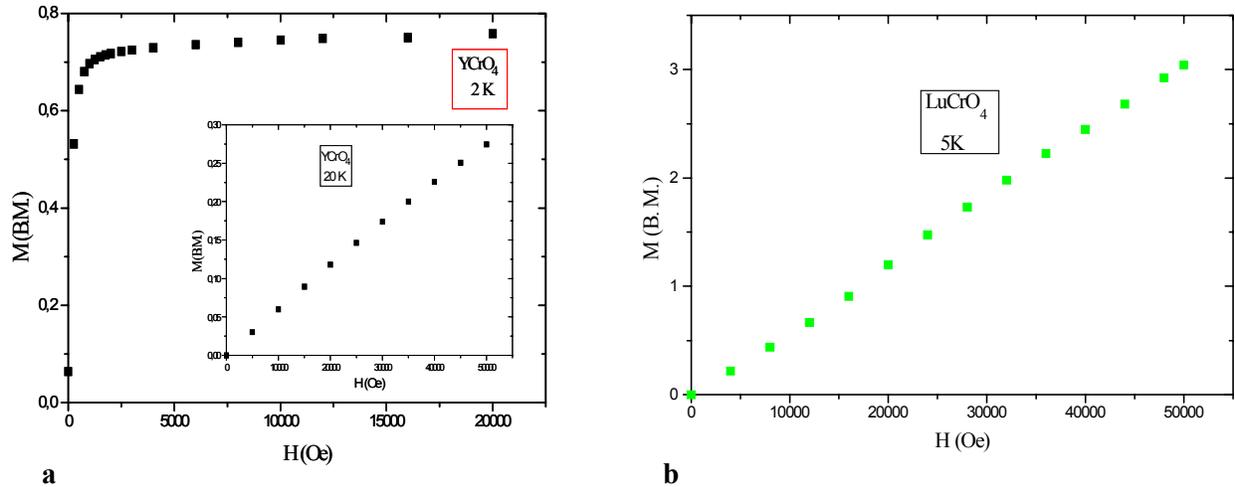


Figura 5.7. Variación de la magnetización con el campo aplicado del: (a) YCrO₄ a 2 K (el recuadro corresponde a la magnetización a 20 K); (b) LuCrO₄ a 5 K.

5.5. Determinación de la estructura magnética

Teniendo en cuenta los valores previamente determinados de la temperatura de orden magnético de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ ($\approx 9-10$ K), se han realizado experimentos de difracción de neutrones a temperaturas comprendidas entre 2 y 15 K en el difractómetro D1B del Institut Laue-Langevin, con el objeto de poder determinar la estructura magnética de ambos óxidos a bajas temperaturas. En el caso del YCrO₄, se observa un pequeño aumento en intensidad de algunos máximos de difracción al disminuir la temperatura por debajo de 9 K. Este efecto es más notable en la reflexión (101), tal y como se muestra en la Figura 5.8b. Sin embargo, no tiene lugar la aparición de ningún máximo adicional. La intensidad magnética observada puede asignarse mediante un vector de propagación $\mathbf{k} = (000)$. Esto implica que la estructura magnética puede ser descrita dentro de la celda unidad cristalográfica, ya que el momento magnético del átomo j en la celda unidad l (\mathbf{m}_{lj}) equivale al coeficiente de Fourier correspondiente:

$$\mathbf{m}_{lj} = \sum_{\{k\}} \mathbf{S}_{kj} \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) = \mathbf{S}_{kj} \quad (5.9)$$

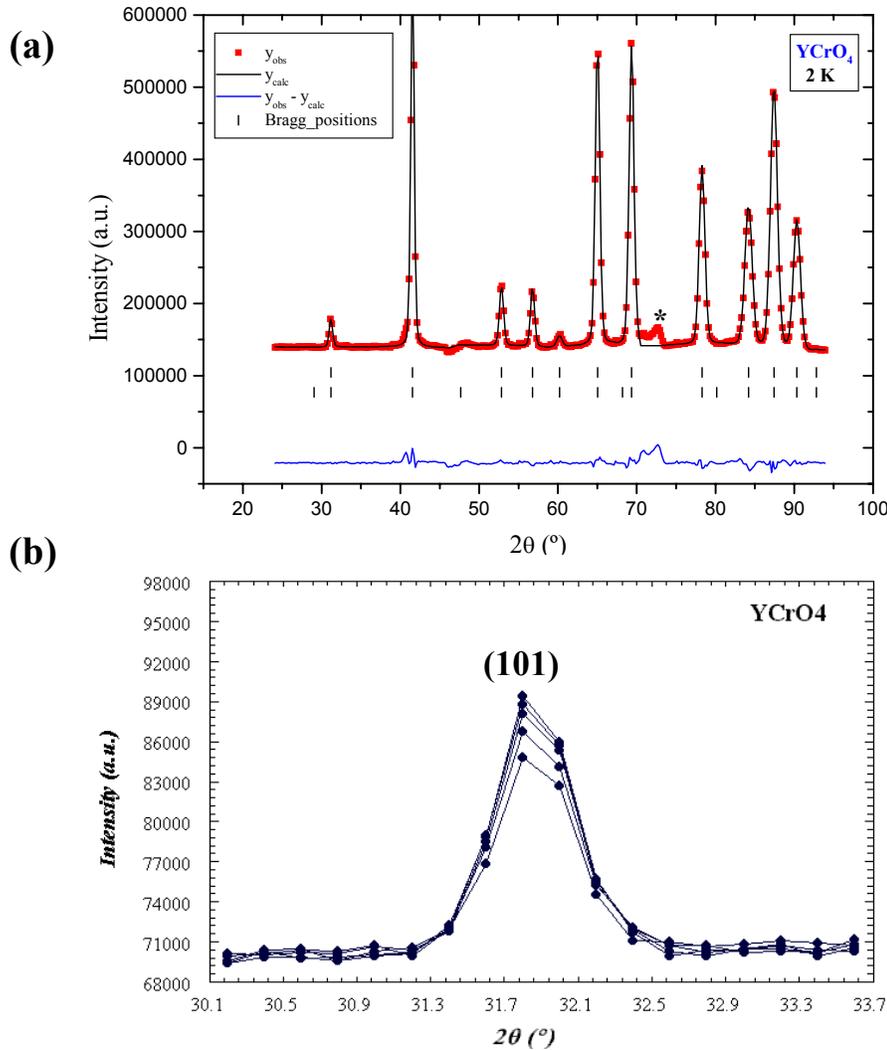


Figura 5.8. (a) Diagrama de difracción de neutrones a 2 K del YCrO₄, refinado según la estructura ferromagnética propuesta en este trabajo, (b) aumento de la intensidad de la reflexión (101) al disminuir la temperatura por debajo de 9 K. El asterisco en la figura (a) indica la reflexión procedente del portamuestras utilizado.

Además, el grupo del vector de propagación ($G_{\mathbf{k}}$), formado por los elementos del grupo espacial que dejan a \mathbf{k} invariante, coincide con el propio grupo espacial $I4_1/amd$. Se tienen dieciséis elementos de simetría representativos del grupo $G_{\mathbf{k}}$. Su descomposición en representaciones irreducibles se muestra en la Tabla 5.5. Este análisis conduce a ocho representaciones irreducibles unidimensionales y a dos bidimensionales.

Tabla 5.5. Representaciones irreducibles del grupo del vector de propagación para $\mathbf{k} = (000)$ en el grupo espacial I4₁/amd (G \mathbf{k} = I4₁/amd).

	1	2 (1/4,0,z)	2(1/4,y,1/4)	2(x,0,0)	2(1/2,1/2,0)	2(x,-x+1/4,3/8)	4- (0,0,3/4)	4+ (0,0,1/4)
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_3	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_4	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_5	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_6	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_8	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_9	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
Γ_{10}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

	-1 (0,0,0)	a (x,y,1/4)	n (1/2,0,1/2)	m (0,y,z)	d (1/4,-1/4,3/4)	d (3/4,3/4,1/4)	-4- (0,3/4,z)	-4+ (1/2,-1/4,z)
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_4	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
Γ_5	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_6	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_8	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_9	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
Γ_{10}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

Durante este análisis se tienen en cuenta los átomos de cromo: Cr1($0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$) y Cr2($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$), correspondientes a la posición cristalográfica 4b del grupo espacial I4₁/amd. Los

dos átomos restantes de cromo presentes en la celda unidad se generan mediante la aplicación de la traslación $\mathbf{t}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ asociada al centro I de la celda. La representación reducible magnética para dicha posición cristalográfica se descompone en: $\Gamma = \Gamma_4 + \Gamma_7 + \Gamma_9 + \Gamma_{10}$. Las funciones de base asociadas a cada una de las cuatro representaciones irreducibles se muestran en la Tabla 5.6. En general, los coeficientes de Fourier “ $\mathbf{S}_{\mathbf{k}j}$ ” son combinaciones lineales de las funciones de base “ $\mathbf{S}_{n\lambda}^{kv}(j)$ ”, de acuerdo con [36]:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}j} = \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v \mathbf{S}_{n\lambda}^{kv}(j) \quad (5.10)$$

en donde “n” indica el número de veces que la representación irreducible Γ_v de dimensión “λ” se encuentra contenida en Γ . El producto “nλ” indica el número de funciones de base independientes para la representación Γ_v . Los coeficientes “ $C_{n\lambda}^v$ ” pueden ser reales o imaginarios puros. Al variar dichos coeficientes, se obtiene el conjunto de posibles estructuras magnéticas que satisfacen la simetría del vector de propagación.

Tabla 5.6. Funciones de base de la posición 4b asociadas a las representaciones irreducibles del grupo $G_{\mathbf{k}}$ para el YCrO₄.

	Cr1 (0,1/4,3/8)	Cr2 (1/2,1/4,1/8)
Γ_4	(0 0 1)	(0 0 -1)
Γ_7	(0 0 1)	(0 0 1)
Γ_9	(1 0 0)	(-1 0 0)
	(0 1 0)	(0 -1 0)
Γ_{10}	(1 0 0)	(1 0 0)
	(0 1 0)	(0 1 0)

El análisis de los datos de difracción de neutrones a 2 K para el YCrO₄ se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las posibles estructuras magnéticas derivadas del análisis previo de las representaciones irreducibles. El mejor acuerdo entre las intensidades experimentales y

calculadas corresponde a un modo F_x , según la notación introducida por Bertaut [37], tal y como se muestra en la Figura 5.8a. Por lo tanto, la estructura magnética establecida a temperaturas inferiores a 9 K se encuentra descrita por las funciones de base de la representación irreducible Γ_{10} . El valor experimental del momento magnético ordenado del Cr^{5+} obtenido a 2 K es de $0.73(8) \mu_B$, el cual resulta ser ligeramente inferior al valor teórico de $2S = 1\mu_B$. Esta diferencia indica de nuevo, la existencia de una pequeña contribución orbital al momento magnético del ión Cr^{5+} . La orientación de los momentos ordenados en el plano basal de la estructura cristalina no puede ser definida de forma inequívoca, debido a la simetría tetragonal. De hecho, cualquier orientación en dicho plano es equivalente desde el punto de vista energético.

En el caso del LuCrO_4 , se observa la aparición de una reflexión adicional de baja intensidad a un ángulo de difracción de $2\theta \approx 24^\circ$. Su intensidad aumenta al disminuir la temperatura desde 10 a 2 K, lo que confirma que se trata de una reflexión de origen magnético. La figura 5.9 muestra la variación con la temperatura de dicha reflexión magnética, junto con el ajuste del diagrama de difracción de neutrones a 2 K teniendo en cuenta la contribución nuclear del LuCrO_4 y el $\approx 6\%$ Cr_2O_3 existente en la muestra. No ha sido posible asignar la reflexión magnética mencionada mediante ningún vector de propagación \mathbf{k} conmensurable. La determinación de la estructura magnética inconmensurable del LuCrO_4 requeriría disponer de datos de difracción de neutrones de monocristal.

5.6. Conclusiones

En el curso de este trabajo, se ha procedido a caracterizar desde el punto de vista estructural los compuestos YCrO_4 y LuCrO_4 mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 300 K. El análisis de los datos obtenidos ha confirmado que ambos óxidos presentan la estructura tipo zircón en todo el margen de temperaturas estudiado. Además, los valores precisos de las posiciones de los átomos de oxígeno derivados de los resultados de difracción de neutrones han dado lugar a una descripción adecuada de los poliedros de coordinación $[\text{CrO}_4]^{3-}$ y $[\text{RO}_8]^{13-}$ en función de sus distancias y ángulos de enlace. Además, se ha apreciado la existencia de microtensiones en ambas muestras, que tienden a localizarse en el plano basal de la estructura cristalina. Dichas microtensiones podrían tener su origen en el tetraedro de cromo, ya que no se han observado previamente en los

compuesto isoestructurales RVO₄. El estudio de las propiedades magnéticas mediante medidas de susceptibilidad magnética y magnetización en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados ha proporcionado el valor de la temperatura de orden magnético. En ambos casos, se ha obtenido un valor muy próximo para la temperatura de orden magnético ($\approx 9-10$ K). De manera que se obtiene un orden ferromagnético en el YCrO₄, mientras que el orden resultante en el LuCrO₄ resulta ser de tipo antiferromagnético. Los experimentos de difracción de neutrones han permitido, por primera vez, la observación experimental de la contribución magnética del Cr⁵⁺ en el YCrO₄ a temperaturas inferiores a 9 K. La estructura magnética resultante se puede describir mediante un vector de propagación $\mathbf{k} = (000)$ y un modo magnético F_x. Por el contrario, no ha sido posible la determinación de la estructura antiferromagnética inconmensurable establecida en el LuCrO₄, mediante los datos que se disponen de difracción de neutrones en polvo.

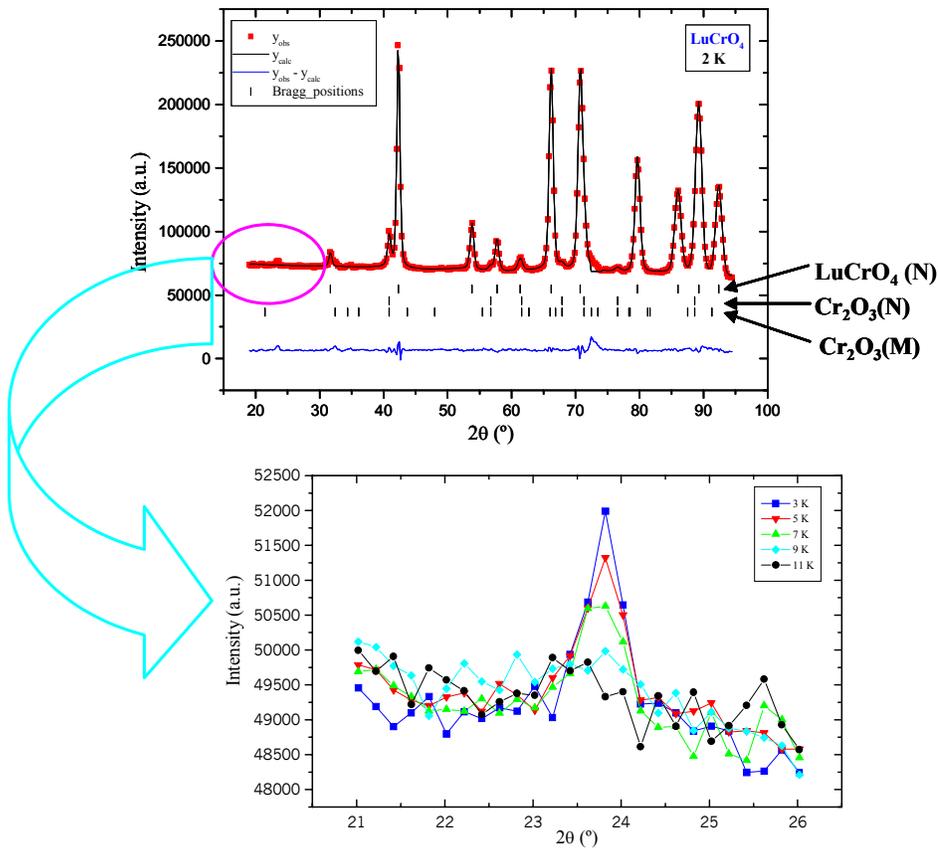


Figura 5.9. Diagrama de difracción de neutrones a 2 K del LuCrO₄, refinado teniendo en cuenta su estructura tipo zircón y la presencia de un $\approx 6\%$ Cr₂O₃ en la muestra. En la parte inferior se muestra la variación con la temperatura de la reflexión magnética debida al LuCrO₄.

5.7. Bibliografía

- [1] L. Vegard, *Philos. Mag.* 4(22) (1927) 511
- [2] E. Broch, *Z. Phys. Chem.* 20B (1932) 345
- [3] M. Strada, G. Schwendimann, *Gazz. Chim. Ital.* 64 (1934) 662
- [4] A. K. Levine, F. C. Palilla, *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964) 118
- [5] V. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 323 (1963) 44
- [6] J. A. Baglio, G. Gashurov, *Acta Cryst.* B24 (1968) 292
- [7] J. A. Baglio, O. J. Sovers, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 458
- [8] V. G. Lohmüller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringer, *Acta Cryst.* B29 (1973) 141
- [9] V. A. Gubanov, D. E. Ellis, A. A. Fotiev, *J. Solid State Chem.* 21 (1977) 303
- [10] H. G. Kahle, V. Koch, J. Plamper, W. Urban, *J. Chem. Phys.* 49(6) (1968) 2702
- [11] C. Brecher, H. Samelson, R. Riley, E. Lempicki, *J. Chem. Phys.* 49(7) (1968) 3303
- [12] U. Ranon, *Phys. Lett.* 28A (1968) 228
- [13] P. J. Becker, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 379
- [14] H. G. Kahle, L. Klein, *Phys. Stat. Sol.* 42 (1970) 479
- [15] H. Zahng, X. Fu, S. Nu, G. Sun, Q. Xin, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2649
- [16] L. Yanhong, H. Guangyan, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 645
- [17] E. Banks, M. Greenblatt, B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 47(10) (1967) 3772
- [18] M. Greenblatt, J. H. Pifer, *J. Chem. Phys.* 70(1) (1979) 116
- [19] M. Greenblatt, J. H. Pifer, B. R. McGarvey, B. M. Wanklyn, *J. Chem. Phys.* 74(11) (1981) 6014
- [20] C. Albrecht, S. Cohen, I. Mayer, D. Reinen, *J. Solid State Chem.* 107 (1993) 218
- [21] M. F. Hazenkamp, A. C. Stückl, E. Cavalli, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 251
- [22] E. Baran, S. G. Manca, *Spectroscopy Lett.* 17(12) (1984) 827
- [23] G. Buisson, F. Bertaut, J. Mareschal, *C. R. Acad. Sc. Paris* 259 (1964) 411
- [24] Y. Aoki, H. Konno, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1458
- [25] H. Walter, H. G. Kahle, K. Mulder, H. C. Schopper, H. Schwarz, *Int. J. Magn.* 5 (1973) 129
- [26] K. Tezuka, Y. Doi, Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1189
- [27] B. N. Brookhouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 961
- [28] T. R. McGuire, E. J. Scott, F. R. Grannis, *Phys. Rev.* 102(4) (1956) 1000

- [29] L. R. Corliss, J. M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, *J. Appl. Phys.* 36(3) (1965) 1099
- [30] M. Baster, F. Bourée, A. Kowalska, Z. Latacz, *J. Alloys Comp.* 296 (2000) 1
- [31] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 197
- [32] H. Nyman, B. G. Hyde, S. Andersson, *Acta Cryst.* B40 (1984) 441
- [33] R. A. Young, “The Rietveld Method”, Oxford University Press, Oxford, 1995
- [34] J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 3215
- [35] P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 281
- [36] Y. A. Izyumov, V. E. Naish, R. P. Ozerov, “Neutron Diffraction of Magnetic Materials”, Consultants Bureau, Plenum, Nueva York, 1991
- [37] E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* A24 (1968) 217

Capítulo 6

GdCrO₄: tierra rara sin anisotropía magnética intrínseca

6.1. Introducción

El ión Gd³⁺ presenta una nube electrónica 4f de simetría esférica. Por ello, no se produce un desdoblamiento adicional de los niveles de energía por efecto del campo del cristal. De esta manera, el estado fundamental ⁸S_{7/2} de este ión se caracteriza por la ausencia de anisotropía magnética intrínseca. En el compuesto GdCrO₄ existen pues dos iones que se comportan de forma isotrópica desde el punto de vista magnético, ya que no poseen una contribución orbital a su momento magnético electrónico. Este es el caso del ión Cr⁵⁺ (S = 1/2), cuyo momento orbital se encuentra “congelado” por efecto de los iones que forman su primera esfera de coordinación, y el Gd³⁺ (S = 7/2) que presenta la capa electrónica 4f⁷ semillena. Se trata, por tanto, de un compuesto adecuado para estudiar las interacciones magnéticas 3d-4f. Además, los resultados obtenidos en este estudio pueden servir de base para estudiar posteriormente el efecto que la anisotropía magnética de diferentes iones R³⁺ ejerce en las propiedades magnéticas de los óxidos RCrO₄, tal y como se describirá en el Capítulo 7 de esta memoria.

En la bibliografía existe un número escaso de datos sobre el compuesto GdCrO₄. Los experimentos de difracción de rayos X a temperatura ambiente han confirmado que cristaliza en el tipo estructural zircón [1], cuyas características estructurales han sido ya descritas en el Capítulo precedente. Además, presenta un orden ferromagnético con un valor de la temperatura

de Curie de $T_C = 21.7(5)$ K [2]. A lo largo del desarrollo de este trabajo, se ha obtenido más y mejor información acerca de la estructura cristalina de este óxido a partir de los datos obtenidos mediante la difracción de rayos X y la difracción de neutrones a temperatura ambiente. Se han realizado asimismo, diferentes experimentos de difracción de neutrones entre 2 y 300 K, con el objetivo de analizar la evolución de su estructura con la temperatura. Tras la caracterización estructural, se ha procedido a estudiar de forma sistemática y detallada las propiedades magnéticas de este compuesto. En este sentido, las medidas macroscópicas de susceptibilidad magnética, magnetización y calor específico han constituido la base para poder planificar de forma adecuada los experimentos de difracción de neutrones a baja temperatura, cuyo último objetivo ha sido la determinación de la estructura magnética del GdCrO₄. Además en una etapa posterior, se han utilizado de forma complementaria las técnicas de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵Gd y Rotación-relajación de muones con el fin de obtener información magnética de tipo local. Por ello, la medida del YCrO₄ mediante la Rotación-relajación de muones ha servido para poder determinar de forma precisa el papel que juegan las interacciones Gd³⁺-Cr⁵⁺ en las propiedades magnéticas globales del GdCrO₄. Asimismo, el efecto del ión Cr⁵⁺ puede ser analizado de manera conveniente comparando los resultados obtenidos en este trabajo para el GdCrO₄ con los datos existentes en la bibliografía relativos al óxido isoestructural GdVO₄. Por lo tanto, en el estudio de las propiedades magnéticas de este óxido se ha partido de información experimental macroscópica, para llegar finalmente a un conocimiento de tipo local acerca de dichas propiedades.

6.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural del GdCrO₄ se ha llevado a cabo inicialmente mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X a temperatura ambiente. El refinamiento de los datos experimentales permite excluir la presencia de fases minoritarias en cantidades significativas, y confirman la estructura tipo zircón que presenta este compuesto a temperatura ambiente. Los valores de los parámetros reticulares calculados, $a = 7.203(3)$ Å y $c = 6.319(2)$ Å, se encuentran en buen acuerdo con los ya existentes en la bibliografía ($a = 7.204$ Å y $c = 6.315$ Å) [1]. Estos parámetros estructurales se han utilizado como valores iniciales en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones registrados entre 2 y 300 K. Para ello, se han realizado diferentes experimentos en el difractor 7C2 del Laboratoire Léon-Brillouin (Saclay,

Francia), con una longitud de onda de $\lambda = 0.6946 \text{ \AA}$ [3]. En este sentido, hay que destacar la elevada sección eficaz para la absorción de neutrones térmicos que presenta el isótopo natural de gadolinio, lo cual impide la realización adecuada de experimentos con un haz de neutrones cuya longitud de onda se encuentre entre 1-4 \AA . Sin embargo, la probabilidad de absorción de los neutrones por parte de los núcleos de gadolinio disminuye de forma significativa a longitudes de onda inferiores a $\approx 0.7 \text{ \AA}$. Teniendo en cuenta este efecto, se han llevado a cabo con éxito experimentos de difracción con neutrones calientes en el GdCrO₄. Además, se ha medido el portamuestras vacío utilizado durante los experimentos, con el fin de, por una parte, poder eliminar los máximos de Bragg de baja intensidad debidos al vanadio constituyente del portamuestras y por otra, para llevar a cabo la corrección del fondo de los diferentes diagramas de difracción obtenidos en el GdCrO₄. Asimismo, se ha medido una muestra de níquel a temperatura ambiente en las mismas condiciones experimentales que el GdCrO₄, lo que ha permitido determinar de forma precisa la longitud de onda de los neutrones incidentes, así como los parámetros que definen la resolución instrumental del difractómetro 7C2.

La Figura 6.1 muestra el diagrama de difracción de neutrones a la temperatura de 30 K. El análisis de los resultados obtenidos indica que este compuesto conserva la estructura tipo zircón de simetría tetragonal entre 300 y 2 K, sin que tenga lugar ningún tipo de distorsión apreciable al disminuir la temperatura. La Tabla 6.1 recoge los valores experimentales de los parámetros estructurales a las temperaturas de 2, 10, 30 y 300 K. Estos valores se encuentran muy próximos a los derivados de la difracción de rayos X a temperatura ambiente. El cociente de los parámetros reticulares a temperatura ambiente es $c/a = 0.8767(8)$, que se encuentra muy próximo al valor correspondiente a los óxidos YCrO₄ y LuCrO₄ (ver Tabla 5.1), lo cual vuelve a poner de manifiesto que la variación del volumen de la celda unidad al sustituir una tierra rara por otra tiene lugar de manera isotrópica. El volumen de la celda unidad del GdCrO₄ disminuye de $323.16(1) \text{ \AA}^3$ a temperatura ambiente hasta $322.38(1) \text{ \AA}^3$, lo que implica una reducción del $\approx 0.24 \%$. Se han obtenido a su vez valores muy precisos de las posiciones de los átomos de oxígeno, que dan lugar a distancias y ángulos de enlace muy precisos para ambos poliedros de coordinación. A temperatura ambiente, el valor de las coordenadas del oxígeno es de: (0, 0.429(1), 0.203(1)). Si se comparan los datos del tetraedro de $[\text{CrO}_4]^{3-}$ en el GdCrO₄ con los correspondientes a los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ (Tabla 5.2), se puede deducir que dicho tetraedro permanece inalterado, dentro de la incertidumbre experimental, al cambiar los iones Y^{3+}

o Lu³⁺ por el Gd³⁺ en la estructura. Por el contrario, el bisdisfenoide [RO₈]¹³⁻ experimenta un cambio en sus distancias de enlace de acuerdo con el tamaño del ión R³⁺. Además, también se observan algunas variaciones pequeñas pero significativas en los ángulos de enlace de dicho poliedro de coordinación, ver Tabla 5.3. Las conclusiones generales sobre la variación con el ión R³⁺ de los parámetros reticulares, así como de distancias y ángulos de enlace de ambos poliedros, se comentarán en el Capítulo 7, donde se recogen los datos estructurales de todos los compuestos RCrO₄ restantes. Por último, hay que mencionar que mientras que el tetraedro de cromo en el GdCrO₄ permanece inalterado al disminuir la temperatura desde 300 hasta 2 K; sin embargo, la estabilidad térmica del [RO₈]¹³⁻ resulta ser menor, al apreciarse pequeños cambios con la temperatura.

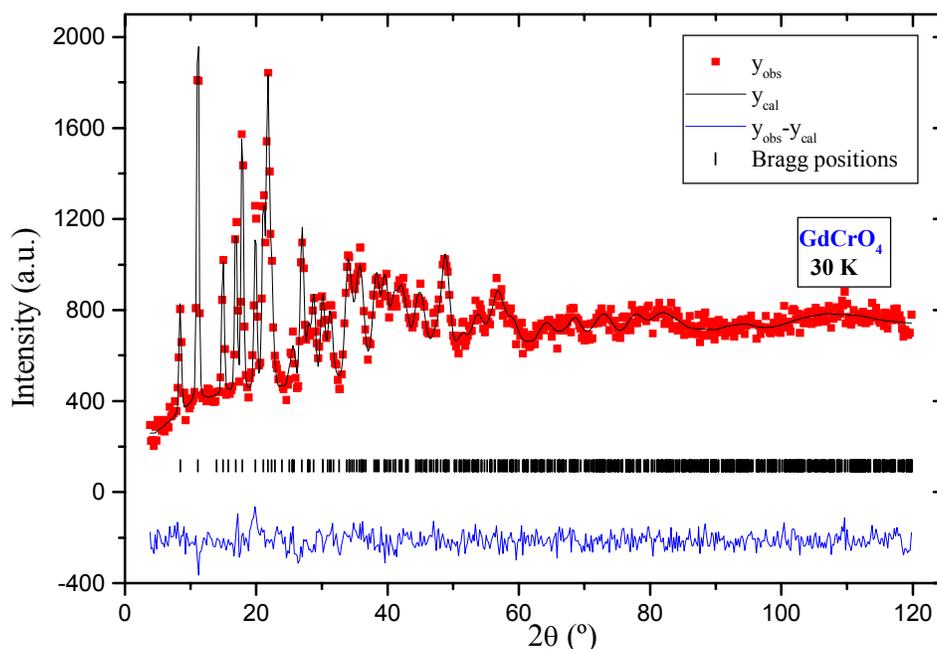


Figura 6.1. Diagrama de difracción de neutrones a 30 K del GdCrO₄, refinado teniendo en cuenta la estructura tipo zircón que presenta este compuesto.

Tabla 6.1. Valores experimentales a diferentes temperaturas de los parámetros reticulares y de las distancias y ángulos de ambos poliedros de coordinación, junto con los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos para el GdCrO₄.

T/K	a/Å	c/Å	d(Cr-O)/Å	O-Cr-O (°)	d(Gd-O)/Å	O-Gd-O (°)	R _F	R _{wp}
300	7.170(2)	6.286(2)	1.688(7) x 4	114.4(5) x 2 100.0(4) x 2	2.352(7) x 4 2.432(5) x 4	155.8(5) x 2 136.1(4) x 4 92.5(3) x 4 63.8(2) x 2	4.8	20.0
30	7.173(2)	6.281(2)	1.692(6) x 4	113.9(5) x 2 100.8(6) x 2	2.335(6) x 4 2.441(5) x 4	155.6(5) x 2 135.6(4) x 4 92.5(3) x 4 64.6(2) x 2	3.0	18.9
10	7.172(2)	6.282(2)	1.694(7) x 4	113.9(5) x 2 100.9(6) x 2	2.332(7) x 4 2.441(5) x 4	155.7(6) x 2 135.5(4) x 4 92.6(3) x 4 64.7(2) x 2	2.7	16.1
2	7.166(2)	6.278(2)	1.692(8) x 4	114.2(6) x 2 100.5(7) x 2	2.333(8) x 4 2.433(6) x 4	155.9(6) x 2 135.6(5) x 4 92.5(4) x 4 64.6(2) x 2	3.1	17.8

6.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

La variación de la susceptibilidad magnética del GdCrO₄ en función de la temperatura se ha medido en presencia de un campo magnético aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10$ mT, tanto en un proceso de enfriamiento en presencia de campo (FC, “field-cooling”), como durante un calentamiento en presencia de campo después de haber enfriado la muestra en ausencia de campo (ZFC, “zero field-cooling”). La Figura 6.2 muestra los resultados obtenidos en ambos procesos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 100 K. La susceptibilidad obedece una ley de Curie-Weiss entre temperatura ambiente y 30 K. El valor experimental obtenido del momento paramagnético del ión Gd³⁺, después de haber descontado la contribución del Cr⁵⁺ (a partir de los resultados obtenidos en los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄), es de 7.90 μ_B , que se encuentra en buen acuerdo con su valor teórico de 7.94 μ_B . Este resultado permite confirmar los estados de oxidación de los iones Gd³⁺ y Cr⁵⁺. Por otra parte, el valor positivo obtenido para la constante de Weiss de $\theta = 21.2(3)$ K es indicativo de la existencia de interacciones ferromagnéticas en el GdCrO₄. Además, a temperaturas inferiores a 21 K aparece una clara diferencia entre los procesos de enfriamiento en presencia y ausencia de campo, lo cual pone de manifiesto la existencia de una componente ferromagnética neta a bajas temperaturas. Dicho valor para la

temperatura de orden magnético se encuentra en buen acuerdo con el existente en la bibliografía de $T_C = 21.7(5)$ K [2].

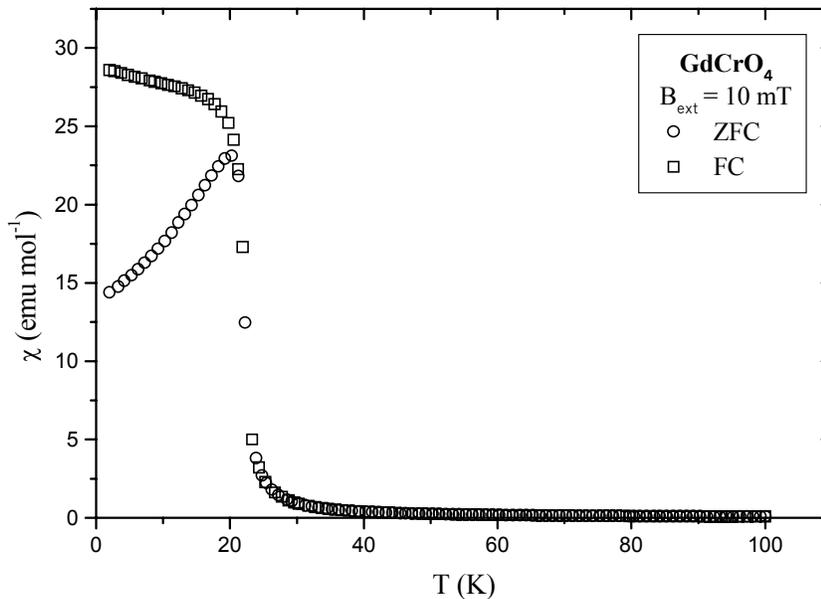


Figura 6.2. Variación de la susceptibilidad magnética del GdCrO₄ con la temperatura entre 2 y 100 K en presencia de un campo magnético aplicado de 10 mT, durante los procesos de enfriamiento en presencia de campo (FC, “field-cooling”), y de calentamiento en presencia de campo después de haber enfriado la muestra en ausencia de campo (ZFC, “zero field-cooling”).

Se ha medido la magnetización del GdCrO₄ a diferentes temperaturas en función del campo magnético aplicado, tal y como se muestra en la Figura 6.3. A temperaturas inferiores a 21 K, se obtienen curvas de primera imanación típicas de un material ferromagnético. A 2 K, la magnetización no ha alcanzado completamente la saturación para un campo externo de $\mu_0 H_{ex} = 5$ T, y presenta un valor superior a $7 \mu_B$. Este hecho indica que tanto la subred de Gd³⁺ como la de Cr⁵⁺ se encuentran implicadas en el orden magnético, ya que el valor teórico del momento ordenado para el ión Gd³⁺ es de $gJ = 7 \mu_B$. A la temperatura de 25 K, se obtiene una curva característica de una función de Brillouin para los iones Gd³⁺ ($S = 7/2$) y Cr⁵⁺ ($S = 1/2$), lo que vuelve a confirmar el valor previamente determinado de la temperatura de Curie para el GdCrO₄.

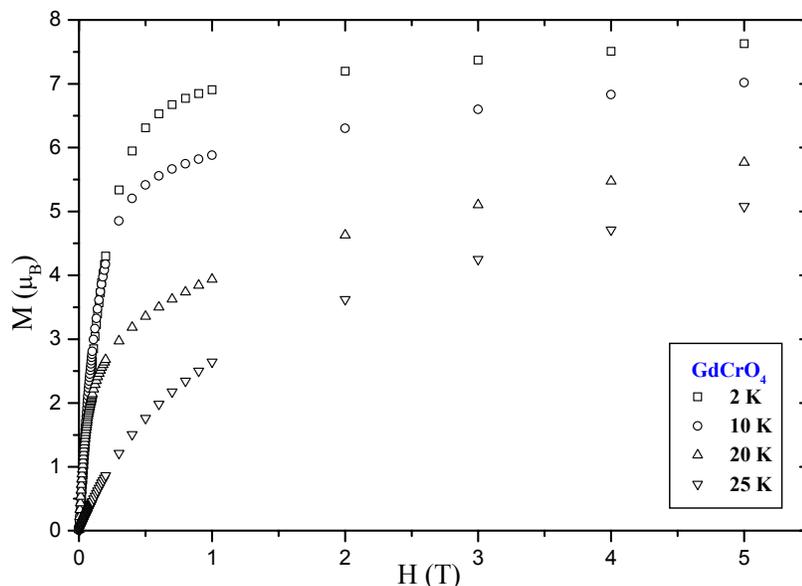


Figura 6.3. Magnetización del GdCrO₄ a diferentes temperaturas en función del campo aplicado.

6.4. Calor específico

El calor específico de la muestra de GdCrO₄ se ha medido en un equipo Quantum Design PPMS empleando el “método de relajación térmica” descrito en el Capítulo 2 de esta memoria. La temperatura se ha variado entre 1.7 y 300 K, tanto en ausencia como en presencia de un campo aplicado de valor máximo 9 T. La muestra se sujeta a la placa de zafiro del equipo mediante grasa Apiezon N. La capacidad calorífica de dicha grasa fue medida de forma separada, y descontada de los valores experimentales del GdCrO₄ a cada temperatura. Para poder obtener la contribución magnética al calor específico, se han restado las contribuciones de la red y electrónica a los valores experimentales. Estas dos contribuciones han sido previamente evaluadas mediante una función del tipo $f(T) = a \cdot T + b \cdot T^2 + c \cdot T^3$, en los intervalos de temperaturas comprendidos entre 1.7 a 3 K y de 40 K a temperatura ambiente. En estos intervalos, la contribución magnética no resulta significativa en este compuesto. La Figura 6.4 muestra la contribución magnética al calor específico del GdCrO₄ entre 1.7 y 30 K en ausencia de un campo magnético aplicado, y la variación de entropía asociada calculada a partir de la ecuación (2.78).

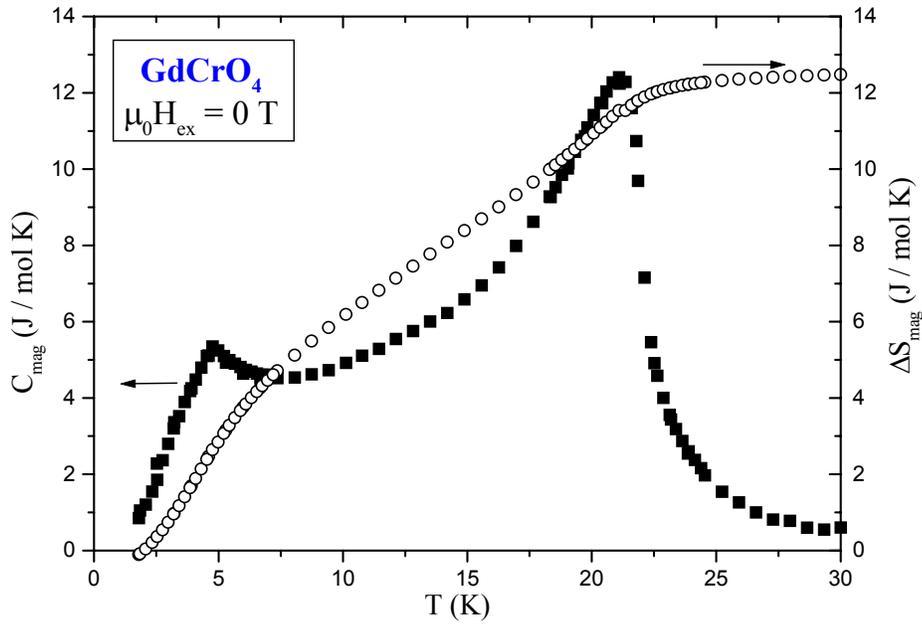


Figura 6.4. Contribución magnética al calor específico del GdCrO₄ y la variación de entropía entre 2 y 30 K en ausencia de un campo magnético aplicado.

Se observa la aparición de un máximo nítido a la temperatura de 21.1 K, el cual puede ser atribuido al orden ferromagnético previamente descrito. Sin embargo, aparece además una segunda anomalía menos intensa, que empieza a ser significativa a temperaturas menores a ≈ 8 K, alcanzando el máximo a la temperatura de 4.8 K. Con el objeto de estudiar el origen de ambas transiciones, se han realizado varias medidas a diferentes campos aplicados. La influencia del campo externo es notable en ambas transiciones, y a un campo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 9$ T incluso han desaparecido. Estos hechos indican que las dos transiciones son de tipo magnético. El cambio total de entropía experimentado entre 1.7 y 30 K es de $\Delta S_t = 12.48$ J/mol K. En general, el cambio de entropía magnética para un ión con un número cuántico de spin “S” equivale a [4]:

$$\Delta S_t = R \ln(2S+1) \quad (6.1)$$

Mediante esta expresión, se obtienen los valores teóricos de 5.76 J/mol K (Cr^{5+} , $S = 1/2$) y 17.29 J/mol K (Gd^{3+} , $S = 7/2$). Si se resta pues la contribución teórica del ión Cr^{5+} a la entropía obtenida experimentalmente se llega a un valor de 6.72 J/mol K, que evidentemente es significativamente menor que el teórico correspondiente al ión Gd^{3+} . Dicho valor teórico implicaría que todos los

(2S+1) niveles de energía, no degenerados debido al efecto Zeeman, participan en la transición magnética. Por lo tanto, es posible pensar que existe un campo magnético interno elevado en la posición del ión Gd³⁺ que produce un desdoblamiento Zeeman muy significativo del multiplete “J” fundamental (S = 7/2), de forma que únicamente los niveles de menor energía participan en la transición magnética. Dicho campo magnético no puede ser atribuido a las interacciones Gd-Gd de tipo dipolar, ya que el compuesto isoestructural GdVO₄, en el que predominan dichas interacciones, se ordena de manera antiferromagnética a temperaturas inferiores a 2.495 K [5, 6]. En consecuencia, se puede concluir que en el compuesto GdCrO₄ las interacciones magnéticas Gd-Cr deben ser intensas y predominantes.

6.5. Determinación de la estructura magnética

La determinación de la estructura magnética del GdCrO₄ se ha llevado a cabo mediante el análisis de los diagramas de difracción de neutrones obtenidos a las temperaturas de 2 y 10 K. En ellos, se observa el incremento en intensidad de determinadas reflexiones de origen nuclear a medida que disminuye la temperatura, con respecto a los datos recogidos a 30 K. Además, tiene lugar la aparición de dos máximos de Bragg adicionales a un valor del ángulo de difracción de $2\theta \approx 14$ y 15.8° , cuya intensidad resulta ser mayor a 2 K que a 10 K. Todos estos hechos confirman el orden magnético presente en el GdCrO₄ a bajas temperaturas. La Figura 6.5 muestra el diagrama de difracción de neutrones a la temperatura de 2 K. La contribución magnética observada experimentalmente puede ser asignada a un vector de propagación $\mathbf{k} = (000)$. El análisis de representaciones irreducibles del grupo del vector de propagación ($G_{\mathbf{k}} = I4_1/amd$) ha sido comentado en el Capítulo anterior de esta memoria y queda recogido en la Tabla 5.5. En este caso, el análisis de las funciones de base asociadas a cada representación irreducible se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los átomos: Cr1($0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$), Cr2($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$), Gd1($0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$), Gd2($\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}$). Los restantes átomos magnéticos se generan de forma inmediata mediante la aplicación de la traslación $\mathbf{t}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ debida al centrado I de la celda unidad. Las funciones de base obtenidas se indican en la Tabla 6.2. Como puede observarse, se obtienen funciones de base equivalentes para las dos posiciones cristalográficas 4a y 4b.

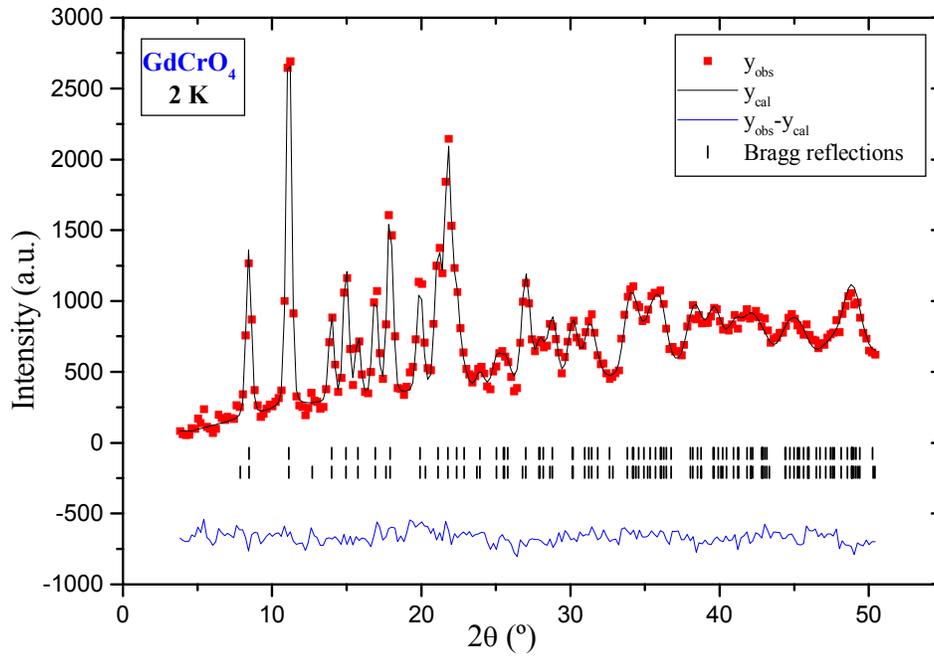


Figura 6.5. Diagrama de difracción de neutrones del GdCrO₄ a la temperatura de 2 K, refinado según la estructura magnética propuesta en este trabajo.

Tabla 6.2. Funciones de base de las posiciones 4a (Gd³⁺) y 4b (Cr⁵⁺) asociadas a las representaciones irreducibles del grupo G_k para el GdCrO₄.

	Cr1 (0,1/4,3/8)	Cr2 (1/2,1/4,1/8)	Gd1 (0,3/4,1/8)	Gd2 (1/2,3/4,3/8)
Γ_4	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 1)	(0 0 -1)
Γ_7	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)
Γ_9	(1 0 0)	(-1 0 0)	(1 0 0)	(-1 0 0)
	(0 1 0)	(0 -1 0)	(0 1 0)	(0 -1 0)
Γ_{10}	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)
	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)

El mejor ajuste de los datos experimentales se ha obtenido para un acoplamiento ferromagnético de los momentos ordenados de los iones Cr⁵⁺ a lo largo del eje *c* cristalográfico. En el caso de la subred de Gd³⁺, la componente principal de la magnetización se encuentra igualmente situada a lo largo del eje *c*. Sin embargo, existe una componente ferromagnética

menor localizada en el plano basal. Estos resultados indican que el orden magnético de los iones Cr⁵⁺ se encuentra descrito mediante la función de base asociada a la representación irreducible Γ_7 , que corresponde a un modo magnético F_z según la notación introducida por Bertaut [7]. Por el contrario, el orden magnético de los iones Gd³⁺ implica una mezcla entre las funciones de base de las representaciones Γ_7 y Γ_{10} (modo magnético $F_x F_z$). A la temperatura de 2 K, el momento ordenado del Cr⁵⁺ es de $m_z = 1.0(2) \mu_B$, mientras que en el Gd³⁺ se tienen los siguiente valores para las componentes de su momento magnético: $m_z = 6.2(3) \mu_B$ y $m_x = 2.8(6) \mu_B$. Estas componentes del momento magnético del Gd³⁺ dan lugar a un módulo $|m| = 6.8 \mu_B$ y a un ángulo de $\approx 24^\circ$ con el eje c de la estructura cristalina. El factor de acuerdo magnético obtenido en el refinamiento ha sido de $R_{\text{mag}} = 7.23$. Por lo tanto, el momento ordenado del Gd³⁺ a la temperatura de 2 K se encuentra muy próximo al teórico de $gJ = 7 \mu_B$, tal y como cabría esperar para un ión que no presenta efectos de campo del cristal apreciables. Se trata pues de una estructura ferromagnética no colineal. Hay que mencionar asimismo que no se han observado cambios notables en la estructura magnética al aumentar la temperatura de 2 a 10 K. Únicamente se produce una reducción de los momentos ordenados, cuyos valores a esta temperatura son de: $m_z = 0.8(2) \mu_B$ (Cr⁵⁺), $m_z = 4.9(3) \mu_B$ y $m_x = 2.5(6) \mu_B$ (Gd³⁺), respectivamente. En base a los resultados obtenidos, se puede indicar que la orientación de la componente ferromagnética del Gd³⁺ no puede ser determinada inequívocamente en el compuesto GdCrO₄ de simetría tetragonal.

6.6. Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵Gd

Los experimentos Mössbauer en el compuesto GdCrO₄ se han realizado utilizando la absorción resonante de 86.54 keV del isótopo ¹⁵⁵Gd. La fuente empleada ha consistido en SmPd₃, enriquecida un 98% con ¹⁵⁴Sm, la cual había sido previamente irradiada con neutrones. Tanto la fuente como la muestra de estudio fueron enfriadas en un criostato de helio, con el objeto de obtener valores suficientemente elevados de la fracción sin retroceso. La velocidad del transductor ha sido previamente calibrada mediante experimentos de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ⁵⁷Fe en una muestra de α -Fe₂O₃. Más detalles sobre el equipo utilizado pueden encontrarse en la ref. [8]. Los espectros obtenidos en el GdCrO₄ han sido analizados mediante un ajuste por mínimos cuadrados que implica la diagonalización del hamiltoniano nuclear completo (ver Capítulo 2 de esta memoria), y tiene en cuenta la geometría de transmisión empleada.

La Figura 6.6 muestra los espectros Mössbauer del GdCrO₄ medidos entre 4.2 y 36 K. Se observa la existencia de dos subespectros en una proporción 80-20%. Esta proporción no se ve afectada por la temperatura. Ambos subespectros indican la presencia de dos posiciones cristalográficas ligeramente diferentes para los átomos de gadolinio. Sorprendentemente, únicamente el 20% de los Gd se ordena magnéticamente a la temperatura de 22 K, que se corresponde con el valor de la temperatura de orden previamente determinado. El 80% de los Gd permanece en estado paramagnético hasta alcanzar una temperatura de 8 K. Llegados a este punto hay que destacar que en la estructura tipo zircón que presenta el GdCrO₄, todos los átomos de gadolinio se sitúan en posiciones cristalográficas equivalentes de tipo 4a, por lo que solamente cabría esperar un único subespectro en su análisis por Espectroscopia Mössbauer. Además, los datos de difracción de neutrones analizados previamente confirman que en este compuesto se mantiene la estructura tipo zircón de simetría tetragonal entre temperatura ambiente y 2 K. Sin embargo, los experimentos de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁶⁹Tm llevados a cabo en el compuesto isoestructural TmCrO₄, y que se describen en el Capítulo 7 de esta memoria, revelan también la existencia de dos posiciones diferentes para el tulio en la misma proporción, es decir de 80-20%. No obstante, en el caso del TmCrO₄, como ya comentaremos en el Capítulo siguiente, si se ha observado experimentalmente una transición estructural a baja temperatura hacia una simetría ortorrómbica. Extrapolando por tanto estos resultados al caso del GdCrO₄, se puede concluir diciendo que este compuesto puede presentar igualmente una distorsión ortorrómbica a baja temperatura, de tal forma que el 80% de los Gd corresponderían a la fase ortorrómbica, mientras que el 20% restante permanecería con la simetría tetragonal de alta temperatura. Esto puede indicarnos que la resolución del difractómetro 7C2 no es suficiente y/o que los datos de difracción de neutrones no se han obtenido con el tamaño de paso adecuado para poder estudiar esta pequeña distorsión estructural en el GdCrO₄.

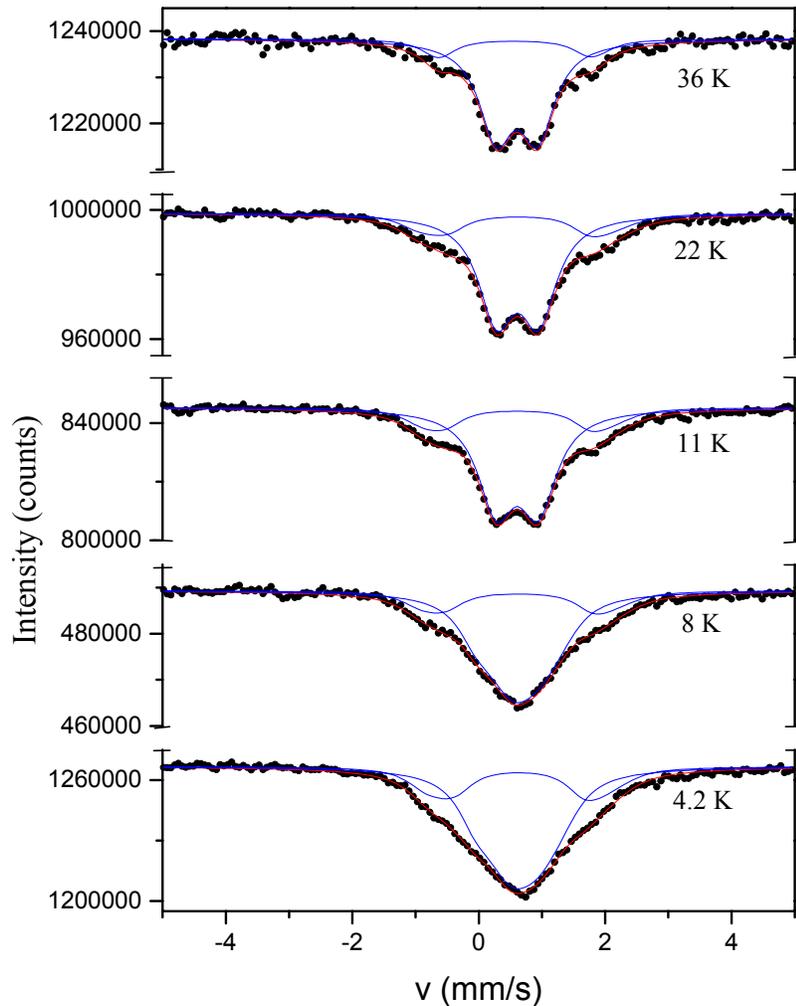


Figura 6.6. Espectros Mössbauer del isótopo ^{155}Gd medidos en el GdCrO_4 entre 4.2 y 36 K. Los dos subspectros presentan una relación de intensidades del 80-20 %.

Por su parte, el Desplazamiento Isomérico obtenido experimentalmente a la temperatura de 4.2 K con respecto a la fuente de Eu en Pd, es de 0.6381 mm/s para ambos subspectros. Este valor se encuentra muy próximo a los existentes en la bibliografía para el GdPO_4 y GdVO_4 [9], y a su vez confirma el estado trivalente del gadolinio en el compuesto GdCrO_4 . Asimismo, la componente principal del gradiente de campo eléctrico en el núcleo toma el valor de 32(3) $\text{V}/\text{Å}^2$ y 122(7) $\text{V}/\text{Å}^2$ para las fases ortorrómbica y tetragonal, respectivamente. En ambos caso, dicha componente principal resulta ser paralela al eje c cristalográfico. No ha sido posible, sin embargo, determinar el valor del parámetro de asimetría (η). Esto confirma que la distorsión estructural que

tiene lugar en este compuesto es muy pequeña. La Figura 6.7 muestra la variación del campo magnético hiperfino con la temperatura para ambas fases. Se observa la aparición de un campo hiperfino de 6.5(5) T en la fase tetragonal a 22 K, el cual permanece constante a menores temperaturas. Por el contrario, el campo hiperfino en la fase ortorrómbica es cero a cualquier temperatura superior a 8 K, mientras que a más baja temperatura presenta un valor de 7.5(1) T. No ha sido posible determinar el ángulo que forma el momento magnético ordenado del gadolinio con el eje c de la estructura, ya que los subespectros resultan ser simétricos en el estado ordenado. Como ya hemos comentado anteriormente de manera general en el Capítulo 2 de esta memoria, el campo magnético hiperfino en el núcleo del gadolinio procede principalmente de la interacción de contacto de Fermi. Esta interacción se debe a la polarización de los electrones “s” internos por los electrones 4f del mismo átomo. El valor del ión libre es de ≈ -33.2 T [10]. Debido a su vez al carácter aislante del GdCrO₄, el posible efecto de polarización por parte de los electrones 6s y 5d del mismo átomo de gadolinio o de átomos vecinos resulta ser despreciable. Experimentalmente pues, se observan valores del campo magnético hiperfino significativamente menores que el correspondiente al ión libre. Esta discrepancia únicamente puede ser atribuida a la posible existencia de un campo magnético transferido desde la subred de Cr⁵⁺. En este caso, las contribuciones de la interacción de contacto de Fermi y del campo transferido evidentemente deben ser opuestas.

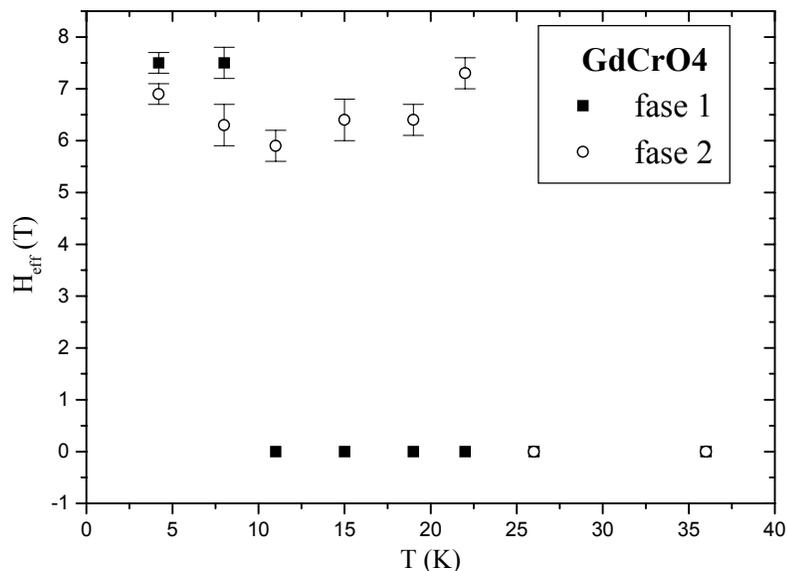


Figura 6.7. Variación del campo magnético hiperfino con la temperatura de las fases ortorrómbica (1) y tetragonal (2) presentes en la muestra de GdCrO₄ entre 4.2 y 36 K.

6.7. Rotación-relajación de muones

Los experimentos de Rotación-relajación de muones en el óxido GdCrO₄ han sido realizados entre 5 K y temperatura ambiente, en ausencia de un campo magnético aplicado. La Figura 6.8a muestra los datos obtenidos a las temperaturas de 10.2 y 30.2 K. No se ha observado la aparición de oscilaciones a ninguna de las temperaturas de medida, incluso en el estado ordenado. Los datos experimentales han sido analizados mediante una función exponencial, que viene caracterizada por la asimetría inicial y la velocidad de relajación (λ_z), ver ecuación (2.70). La variación con la temperatura de ambos parámetros se recoge en la Figura 6.8b. A temperaturas inferiores a ≈ 25 K, la velocidad de relajación aumenta de manera pronunciada, y alcanza un máximo a la temperatura de 22.6 K. Este comportamiento, unido a una pérdida de 2/3 de la asimetría inicial en esta muestra en polvo, es característico de la temperatura de orden magnético. Este valor para la temperatura de orden magnético se encuentra muy próximo al obtenido mediante las otras técnicas descritas anteriormente. Resulta importante mencionar además que la transición de fase magnética tiene lugar únicamente en medio grado. Sorprende sin embargo, el que no se haya observado la presencia de la segunda transición magnética a $T \approx 8$ K. Esto contradice los resultados obtenidos mediante Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵Gd. No obstante, este hecho puede ser debido a los valores excesivamente bajos que se obtienen para el parámetro de asimetría a temperaturas inferiores a 22 K. Además, la velocidad de relajación no parece disminuir de manera significativa al aproximarse al cero absoluto. Por otro lado, en el estado paramagnético se observa un claro aumento de la velocidad de relajación con la temperatura, lo que constituye una evidencia experimental de la presencia de correlaciones magnéticas de corto alcance.

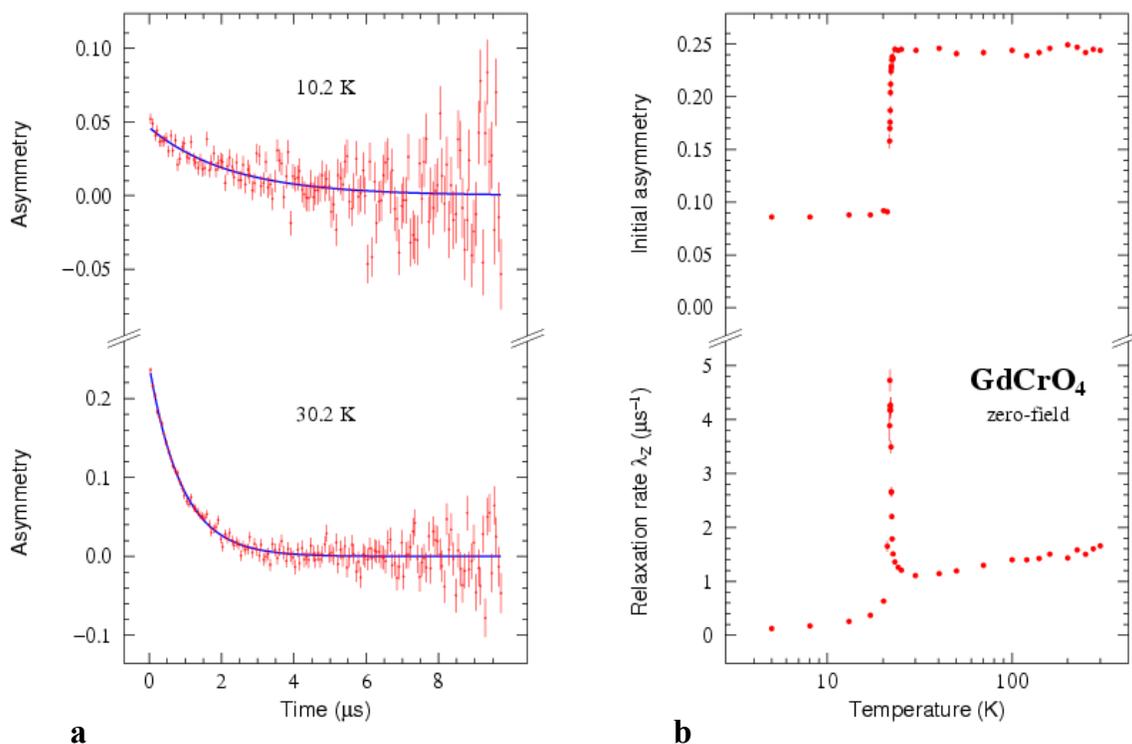


Figura 6.8. (a) Espectros de Rotación-relajación de muones del GdCrO₄ a 10.2 y 30.2 K, (b) variación de la asimetría inicial y la velocidad de relajación (λ_z) con la temperatura en dicho compuesto.

Se han realizado también experimentos de Rotación-relajación de muones el compuesto YCrO₄, con el objeto de poder comparar los resultados obtenidos en este material con los previamente descritos en el GdCrO₄. De esta forma, se pueda analizar la contribución del ión Gd³⁺ en las propiedades magnéticas del GdCrO₄. La Figura 6.9a muestra los datos experimentales a las temperaturas de 5 y 8.5 K. Hay que destacar que se ha observado la presencia de una oscilación de frecuencia 14MHz a la temperatura de 5 K, la cual posee un factor de amortiguación elevado. Esta oscilación no aparece a ninguna otra temperatura y puede ser atribuida al orden magnético en la subred de Cr⁵⁺ en el YCrO₄. La ausencia de oscilaciones en el estado ordenado del GdCrO₄ puede ser debida a la presencia de un segundo ión magnético, el Gd³⁺, que puede conducir a una distribución estática de campos magnéticos locales en la posición del muón mucho más amplia. La Figura 6.9b muestra la variación de la asimetría inicial y de la velocidad de relajación con la temperatura en el caso del YCrO₄ en ausencia de campo aplicado,

así como en presencia de un campo transversal de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10$ mT. A la temperatura de 9 K, tiene lugar la pérdida de $2/3$ de la asimetría inicial y a un aumento de la velocidad de relajación, tal y como cabría esperar para la temperatura de orden magnético en esta muestra en polvo. La característica más significativa es la ausencia de una dependencia con la temperatura de la velocidad de relajación en el estado paramagnético, lo que permite concluir que las posibles correlaciones magnéticas Cr-Cr a corto alcance no resultan ser lo suficientemente intensas como para ser observadas experimentalmente mediante esta técnica. Pero además pone de relieve que las correlaciones paramagnéticas observadas previamente en el GdCrO₄ se deben fundamentalmente a las interacciones magnéticas Gd-Cr. En este sentido, cabe destacar que las posibles interacciones Gd-Gd de tipo dipolar son débiles, según se deduce del valor relativamente bajo de la temperatura de Néel ($T_N = 2.495$ K) correspondiente al GdVO₄ [5, 6].

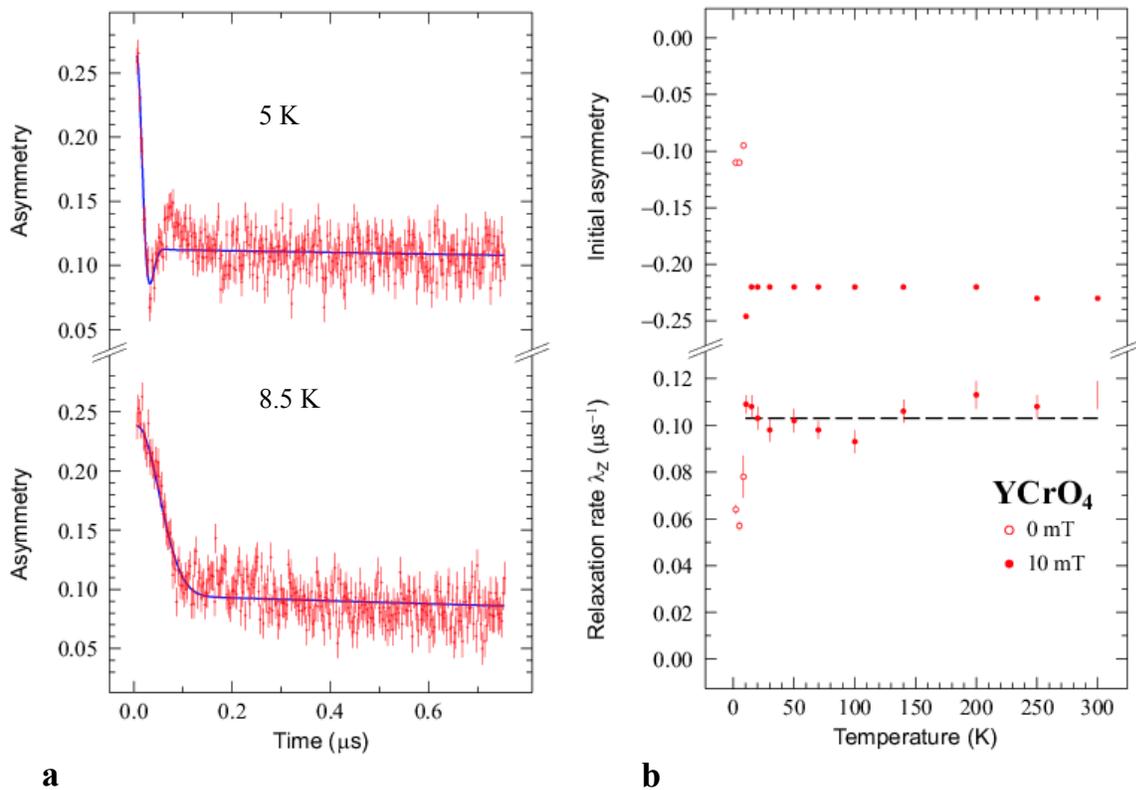


Figura 6.9. (a) Espectros de Rotación-relajación de muones del YCrO₄ a 5 y 8.5 K, (b) variación de la asimetría inicial y la velocidad de relajación (λ_z) con la temperatura de dicho compuesto en ausencia de campo aplicado, así como en presencia de un campo transversal de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 10$ mT.

6.8. Conclusiones

El estudio de la estructura cristalina del compuesto GdCrO₄ se ha realizado mediante experimentos de difracción de rayos X a temperatura ambiente, y experimentos de difracción de neutrones en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 300 K. Los datos obtenidos han permitido seguir la evolución de la estructura tipo zircón con la temperatura, y se ha podido poner en evidencia que dicha estructura es estable en el intervalo de temperaturas estudiado. Como se ha determinado a partir del estudio de sus propiedades magnéticas, este óxido presenta una temperatura de Curie de 21 K. El análisis de los datos de difracción de neutrones a más bajas temperaturas han permitido la determinación de su estructura magnética, en la cual el momento ordenado del ión Cr⁵⁺ se sitúa de forma paralela al eje *c* cristalográfico, mientras que el momento del Gd³⁺ forma un ángulo de $\approx 24^\circ$ con dicho eje.

Las medidas de calor específico, por su parte, revelan la existencia de una segunda transición también de origen magnético a temperaturas inferiores. Este hecho ha sido confirmado a partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵Gd, que indican que dicha transición se debe al orden magnético del 80% de los Gd, mientras que únicamente el restante 20% se ordena a la temperatura de 21 K. Además, la existencia de dos posiciones para los átomos de gadolinio constituye la primera evidencia experimental de una posible distorsión ortorrómbica a baja temperatura. Posteriores experimentos de Rotación-relajación de muones indican que el 100% de la subred de Cr⁵⁺ se ordena a la temperatura de Curie previamente determinada, y muestra la presencia de correlaciones magnéticas de corto alcance en la zona paramagnética debidas a las interacciones Gd-Cr. Teniendo en cuenta todos estos resultados experimentales, se puede concluir que la subred de Cr⁵⁺ se ordena de manera ferromagnética a la temperatura de 21 K, e induce el orden del 20% de Gd³⁺ correspondiente a la fase tetragonal mediante un campo magnético transferido relativamente intenso. A la temperatura de 8 K, se observa el orden magnético del 80% de gadolinio restante, atribuido éste a la fase ortorrómbica.

6.9. Bibliografía

- [1] G. Buisson, F. Bertaut, J. Mareschal, C. R. Acad. Sc. Paris 259 (1964) 411
- [2] H. Walter, H. G. Kahle, K. Mulder, H. C. Schopper, H. Schwarz, Int. J. Magn. 5 (1973) 129
- [3] http://www-llb.cea.fr/spectros/spectros_e.html
- [4] E. S. R. Gopal, "Specific Heats at Low Temperatures", Plenum Press, Nueva York 1966
- [5] M. J. Metcalfe, H. M. Rosenberg, Phys. Lett. 33A (1970) 211
- [6] M. J. Metcalfe, H. M. Rosenberg, J. Phys. C: Solid State Phys. 5 (1972) 459
- [7] E. F. Bertaut, Acta Cryst. A24 (1968) 217
- [8] M. W. Dirken, R. C. Thiel, R. Coehoorn, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met. 155 (1989) 339
- [9] J. D. Cashion, D. B. Prowse, A. Vas, J. Phys. C 6 (1973) 2611
- [10] J. M. Baker, F. I. B. Williams, Proc. Roy. Soc. A267 (1962) 283

Capítulo 7

RCrO₄ (R = Pr-Eu, Tb-Tm): interacciones magnéticas 3d-4f

7.1. Introducción

Los óxidos RXO₄ (X = P, As, V) han sido extensamente estudiados debido a sus interesantes propiedades ópticas y magnéticas. A temperaturas inferiores a 4.2 K, algunos de estos compuestos presentan un orden magnético en la subred de la tierra rara [1-7]. Las temperaturas de orden magnético se encuentran incluso en el régimen de los milikelvin (ver Tabla 7.1). Estos valores tan bajos de la temperatura de orden se deben al carácter dipolar de las interacciones magnéticas R³⁺-R³⁺, cuya nube 4f es interna y no da lugar a un solapamiento apreciable de los orbitales correspondientes. A más bajas temperaturas, se ha observado incluso la presencia de fenómenos físicos “inusuales” debidos a interacciones hiperfinas de tipo nuclear [8]. Además de todos estos efectos, hay que destacar que algunos de los óxidos RXO₄ presentan una transición estructural de tipo Jahn-Teller en el estado paramagnético, que origina una disminución de la simetría tetragonal a la ortorrómbica a baja temperatura [9-13]. La Tabla 7.2 muestra las temperaturas de la transición estructural en estos compuestos. El conocimiento del esquema de niveles de energía del ión R³⁺ resulta imprescindible a la hora de poder entender estos fenómenos físicos.

Tabla 7.1. Temperatura de orden magnético T_N(K) de los óxidos RXO₄ (X = P, As, V).

X \ R	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
P	-	2.28	3.4	1.4	-	-	-
As	-	2.44	2.5	0.56	-	-	-
V	2.495	61(3) mK	3.066(2)	4.8 mK	0.4(1)	< 100 μK	93 mK

Tabla 7.2. Temperatura T_D(K) a la que presentan la distorsión estructural de los óxidos RXO₄ (X = P, As, V).

X \ R	Tb	Dy	Tm
P	40	-	-
As	25.5	11.2	6.1
V	33.1(1)	14.0(5)	2.1

En este Capítulo, se recogen los resultados obtenidos durante el estudio de los óxidos RCrO₄, en los cuales se encuentran presentes dos iones magnéticos en su estructura. Basándonos en las transiciones estructurales y magnéticas previamente descritas en los fosfatos, arseniatos y vanadatos de tierras raras, los compuestos RCrO₄ por su constitución, son en principio adecuados candidatos para poder presentar características estructurales y magnéticas bastante interesantes. De esta manera, el efecto que produce la introducción del ión Cr⁵⁺ en los cromatos respectivos puede ser determinado mediante la comparación de los resultados obtenidos en nuestro caso, con los existentes en la bibliografía para los óxidos isoestructurales RXO₄. Para ello, se ha realizado su caracterización estructural a temperatura ambiente, tanto mediante difracción de rayos X como

mediante difracción de neutrones. La evolución de la estructura cristalina y la posible existencia de distorsiones ortorrómbicas han sido estudiadas igualmente mediante experimentos de difracción de neutrones a diferentes temperaturas entre 2 y 300 K. Estos experimentos han permitido también determinar la estructura magnética de estos óxidos a bajas temperaturas, tomando como base las medidas previas de susceptibilidad magnética y magnetización realizadas en este trabajo en cada uno de ellos. De hecho, existen datos bibliográficos que indican que todos estos compuestos RCrO₄ presentan un orden magnético a temperaturas inferiores a 30 K. El valor de la temperatura de orden depende del ión de tierra rara presente en la estructura [14-17].

Por su parte, los compuestos NdCrO₄, ErCrO₄ y TmCrO₄ se han elegido para, mediante las técnicas locales de Espectroscopia Mössbauer y Rotación-relajación de muones, profundizar en sus propiedades magnéticas. Asimismo, los valores de los parámetros del campo del cristal obtenidos mediante la Espectroscopia Mössbauer han constituido el punto de partida para el análisis de los datos de Dispersión Inelástica de Neutrones. A su vez, los experimentos de calor específico han permitido confirmar algunos de los resultados obtenidos mediante las técnicas locales mencionadas anteriormente. Todo este conjunto de resultados ha permitido analizar de forma precisa el efecto que produce la anisotropía intrínseca del ión R³⁺ en las propiedades magnéticas de los compuestos RCrO₄. En este sentido, resultan de gran utilidad las conclusiones establecidas en los Capítulos previos en el caso de YCrO₄, LuCrO₄ y GdCrO₄.

Hay que mencionar que existen en la bibliografía resultados correspondientes al compuesto TbCrO₄, y que mediante el análisis de los datos de difracción de rayos X obtenidos para este óxido, se ha encontrado una transición estructural al grupo Fddd de simetría ortorrómbica a la temperatura de 48 K. Además, su estructura magnética por debajo de 22 K puede ser descrita mediante un ordenamiento ferromagnético de los momentos de las subredes de Tb³⁺ y Cr⁵⁺ en el plano basal. Los momentos magnéticos ordenados a 2 K resultan ser de 7.64 μ_B (Tb³⁺) y 0.97 μ_B (Cr⁵⁺). Sorprende sin embargo de dichos resultados, que únicamente se proporcionen los valores de los parámetros reticulares de la estructura ortorrómbica, y que la estructura magnética se defina en función de una simetría cristalina tetragonal [18]. Por otro lado, experimentos de difracción de neutrones permitieron en los años setenta la determinación de la estructura magnética del DyCrO₄, la cual se ha descrito igualmente mediante un acoplamiento ferromagnético de ambas subredes en el plano basal de la celda unidad tetragonal, con un valor del momento ordenado de ≈12 μ_B (Dy³⁺) y ≈1.2 μ_B (Cr⁵⁺). Estos valores presentan una

incertidumbre significativa, debido a la elevada sección eficaz para la absorción de neutrones térmicos que presenta el Dy³⁺ [19]. Recientemente, se ha descrito una transición estructural al grupo espacial Imma de simetría ortorrómbica en el DyCrO₄ a una temperatura de 31.5 K, a partir de datos de difracción de rayos X en polvo a baja temperatura [17]. Durante este trabajo, se ha profundizado en las características estructurales de los compuestos TbCrO₄ y DyCrO₄, y se ha estudiado en detalle la posible distorsión ortorrómbica así como la estructura magnética de los diferentes miembros de la familia de compuestos RCrO₄. En este Capítulo se han incluido algunos de los resultados de los compuestos YCrO₄, LuCrO₄, GdCrO₄ e YbCrO₄, que se describen en Capítulos anteriores de esta memoria, con el objeto de poder establecer conclusiones generales a lo largo de toda esta familia de compuestos.

7.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los óxidos RCrO₄ a temperatura ambiente se ha realizado mediante experimentos de difracción de rayos X. Se han empleado los parámetros estructurales de los compuestos RVO₄ como valores iniciales del refinamiento [20]. Los resultados finales confirman la estructura tipo zircón, de simetría tetragonal, que presentan todos los RCrO₄ estudiados a temperatura ambiente (salvo el LaCrO₄, que adopta el tipo estructural monazita como ya se describió previamente en el Capítulo 4 de esta memoria). La Figura 7.1 muestra el diagrama de difracción de rayos X refinado para el caso del NdCrO₄ y del PrCrO₄. En este segundo caso, durante la síntesis fue necesario un proceso de congelación o “quenching” desde la temperatura de reacción de 853 K. El ajuste de su diagrama de difracción indica que dicho proceso ha permitido aislar con éxito por primera vez el polimorfo zircón como fase pura. La Tabla 7.3 recoge los valores experimentales de los parámetros reticulares, junto con las coordenadas atómicas del oxígeno y los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos de los datos de difracción de rayos X a la temperatura ambiente para todos los RCrO₄ con estructura tipo zircón. Se observa una disminución progresiva de los parámetros a(Å) y c(Å) al aumentar el número atómico del ión de tierra rara presente en la estructura. Por tanto, este efecto resulta ser consecuencia inmediata de la contracción lantánida. De hecho, al sustituir Pr³⁺ por Lu³⁺, tiene lugar una reducción relativa de volumen del ≈ 12 %, que corresponde a los valores de volumen de la celda unidad de 346.35(1) Å³ (PrCrO₄) y de 315.39(1) Å³ (LuCrO₄), respectivamente. El radio iónico para un índice de coordinación ocho es de 1.14 Å (Pr³⁺) y de 0.97 Å (Lu³⁺) [21], de

donde se obtiene una disminución en radios iónicos del $\approx 15\%$, el cual se encuentra próximo a la reducción en volumen previamente calculada.

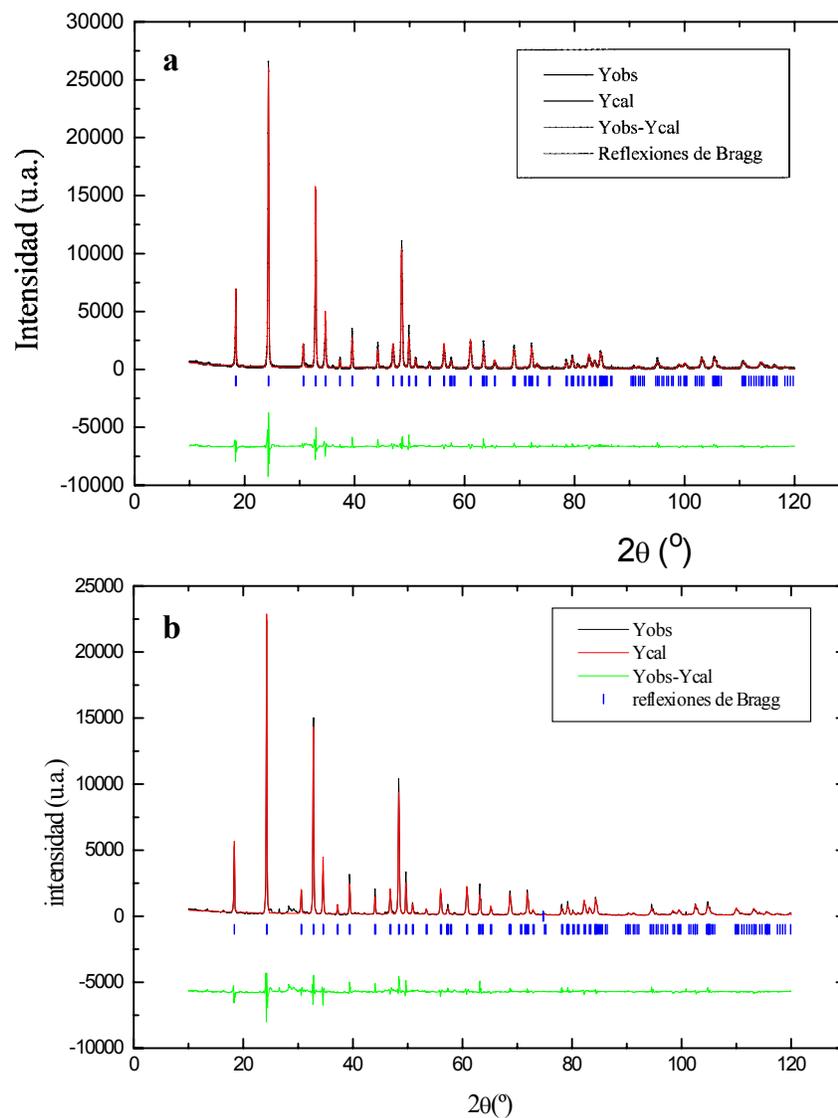


Figura 7.1. Diagrama de difracción de rayos X a la temperatura ambiente del (a) NdCrO₄, (b) PrCrO₄, refinados según el tipo estructural zircón.

Con respecto a los resultados obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X en estos óxidos, se ha de hacer alusión a los experimentos de Altas Presiones llevados a cabo en el compuesto PrCrO₄. La Figura 7.2 muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra sintetizada a una temperatura de 823 K con una presión de 20 kbar. Las reflexiones de Bragg observadas se corresponden con las correspondientes al polimorfo monazita del PrCrO₄. No se observa la aparición de fases minoritarias en una cantidad significativa, de entre las que cabría citar el PrCrO₃. Sin embargo, la muestra presenta una baja cristalinidad, lo que dificulta en gran medida el refinamiento de su estructura cristalina mediante el método de Rietveld. Además, es posible que se hayan inducido microtensiones apreciables en la muestra mediante la aplicación de la alta presión. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo nuevos experimentos con el fin de encontrar las condiciones óptimas de preparación del polimorfo monazita PrCrO₄, que permitan reducir la fracción de fase amorfa lo máximo posible. Esto permitiría posteriormente el refinamiento adecuado de su estructura cristalina, y el estudio de las propiedades magnéticas. Hay que resaltar que se trata de la primera observación experimental de una transición zircón → monazita en compuestos de estequiometría RXO₄ (X = P, As, Cr, V), ya que los experimentos previos mediante la aplicación de altas presiones a partir de fases con estructura tipo zircón o monazita condujo a la obtención del polimorfo scheelita [22-24].

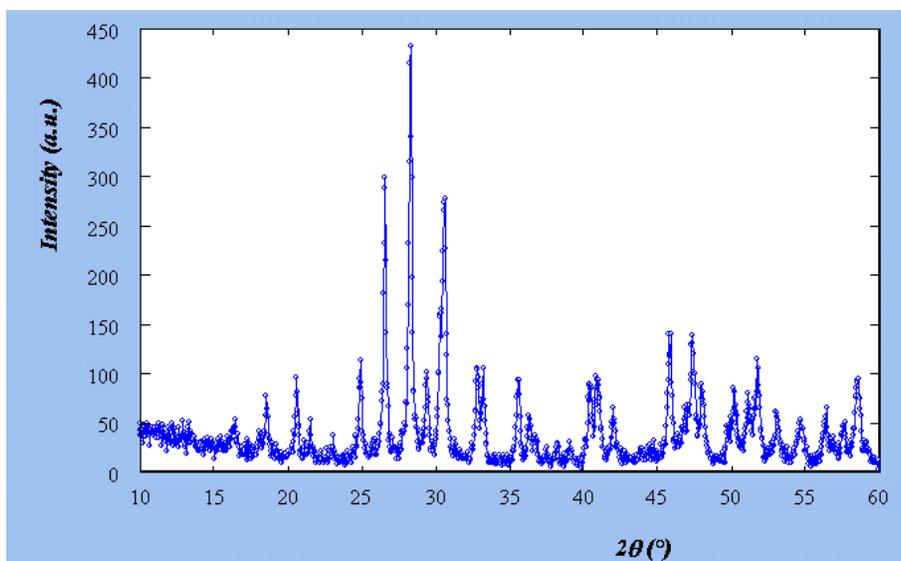


Figura 7.2. Diagrama de difracción de rayos X del polimorfo monazita del óxido PrCrO₄.

Tabla 7.3. Valores experimentales de los parámetros reticulares, de las coordenadas atómicas de los átomos de oxígeno (0,y,z), así como los factores de acuerdo de los refinamientos de los datos de difracción de rayos X a temperatura ambiente.

R	a /Å	c /Å	y	z	R_{wp}	R_b
Pr	7.341(7)	6.427(1)	0.429(1)	0.221(4)	15.4	10.6
Nd	7.305(2)	6.394(7)	0.416(1)	0.210(2)	16.4	5.4
Sm	7.244(4)	6.347(7)	0.429(3)	0.208(1)	15.9	4.8
Eu	7.218(2)	6.327(3)	0.428(2)	0.210(5)	15.0	5.4
Gd	7.203(3)	6.319(2)	0.424(1)	0.219(6)	13.9	6.0
Tb	7.159(3)	6.283(5)	0.432(7)	0.208(3)	14.1	6.0
Dy	7.135(1)	6.266(4)	0.432(7)	0.207(4)	16.5	5.1
Ho	7.110(2)	6.247(1)	0.431(1)	0.207(8)	14.9	5.4
Y	7.106(5)	6.246(1)	0.435(7)	0.203(6)	18.5	4.2
Er	7.083(5)	6.228(5)	0.434(3)	0.207(4)	13.2	6.1
Tm	7.061(1)	6.216(4)	0.404(6)	0.210(5)	17.5	7.0
Yb	7.037(6)	6.204(2)	0.435(1)	0.200(1)	15.8	3.7
Lu	7.020(4)	6.195(1)	0.431(5)	0.219(5)	16.4	6.3

Además, hay que destacar que el cociente de los parámetros reticulares toma un valor constante, dentro de la incertidumbre experimental, de ≈ 0.88 a lo largo de la familia de compuestos RCrO₄, lo que indica que la reducción de volumen tiene lugar de manera isotrópica. Sin embargo, no se ha observado una variación regular en las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻ al sustituir un ión R³⁺ por otro en la estructura cristalina. Este hecho puede ser debido a un factor de dispersión atómico relativamente bajo del oxígeno para los rayos X, comparando con el correspondiente al cromo y, en especial, a la tierra rara. Esto implica una inexactitud en las posiciones de los átomos de oxígeno determinadas a partir de los datos de difracción de rayos X. Para poder establecer conclusiones sobre las características estructurales de los poliedros de coordinación mencionados, ha sido necesario llevar a cabo experimentos de difracción de neutrones.

Los experimentos de difracción de neutrones se han realizado a diferentes temperaturas entre 2 y 300 K, en los difractómetros D1B y D2B del Institut Laue-Langevin (Grenoble, Francia), así como en el difractómetro G42 del Laboratoire Léon-Brillouin (Saclay, Francia). La longitud de onda empleada en los tres equipos mencionados se encuentra en el intervalo correspondiente a los neutrones térmicos. Hay que mencionar que los átomos de disprosio

presentan una sección eficaz para la absorción de neutrones caliente relativamente elevada. Sin embargo, durante este trabajo ha sido posible la obtención del diagrama de difracción de neutrones del DyCrO₄ empleando mayores tiempos de conteo que en los demás compuestos RCrO₄. De esta manera, la estadística de conteo ha dado lugar a una relación señal-ruido suficientemente adecuada para el posterior tratamiento de los datos experimentales obtenidos. Los parámetros estructurales obtenidos previamente mediante difracción de rayos X han sido utilizados como valores de partida en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones. La Figura 7.3 muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de difracción de neutrones del NdCrO₄ y del TmCrO₄ a la temperatura de 50 K. En todos los casos, se conserva la estructura tipo zircón entre 300 y 50 K (salvo en el TbCrO₄, que lo hace hasta 60 K).

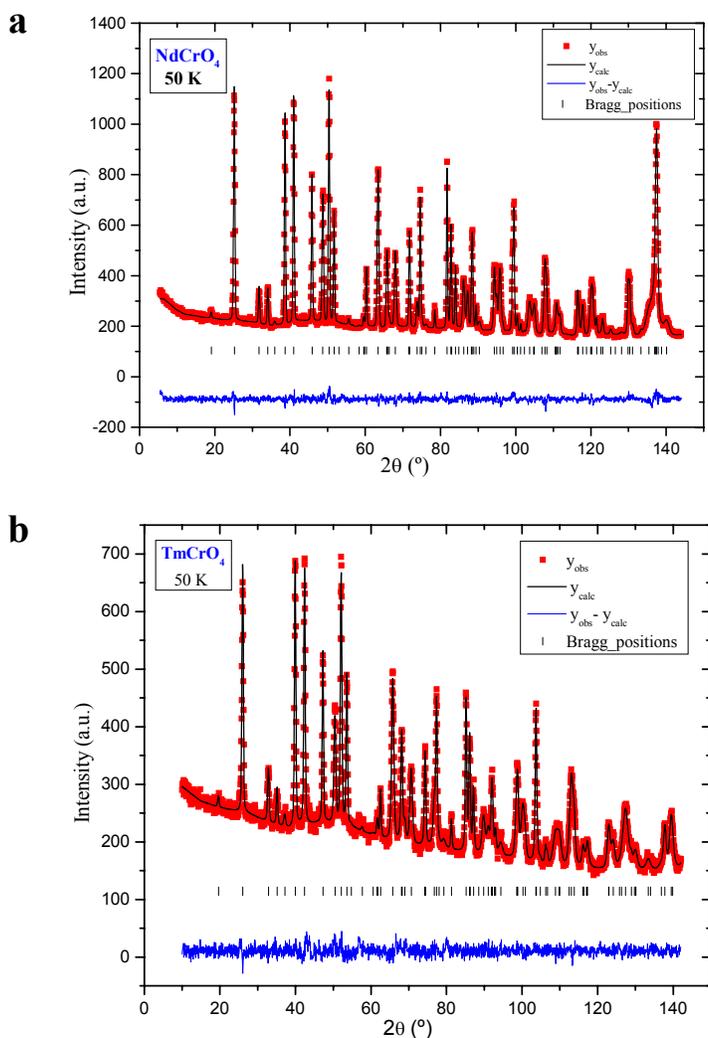


Figura 7.3. Diagrama de difracción de neutrones a la temperatura de 50 K de (a) NdCrO₄, (b) TmCrO₄, refinado según la estructura tipo zircón.

La Tabla 7.4 recoge los valores experimentales de los parámetros reticulares, de la posición de los átomos de oxígeno, así como de las distancias y ángulos de enlace de los dos poliedros de coordinación, obtenidos en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones a la temperatura de 50 K.

Tabla 7.4. Los valores experimentales de los parámetros reticulares, de la posición (0,y,z) de los átomos de oxígeno, así como de las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻, obtenidos en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones a la temperatura de 50 K.

R	a/Å	c/Å	(0,y,z)	d (Cr-O)	O-Cr-O (°)	d (R-O)	O-R-O (°)
Nd	7.3064(2)	6.3934(2)	(0,0.4282(2),0.2038(3))	1.701(1)	114.5(2) 99.9(2)	2.405(2) 2.472(2)	155.82(1) 92.51(3) 63.52(2) 136.30(1)
Tb*	7.1649(7)	6.2831(7)	(0,0.4321(1),0.2017(1))	1.699(1)	114.23(6) 100.32(7)	2.328(1) 2.432(1)	156.10(1) 92.46(3) 64.88(2) 135.42(4)
Dy	7.1388(3)	6.2674(3)	(0,0.4339(7),0.2027(6))	1.700(4)	113.8(3) 101.1(4)	2.308(5) 2.438(4)	155.65(3) 92.55(5) 65.19(6) 134.77(3)
Ho	7.1155(2)	6.2428(1)	(0,0.4322(3),0.2009(3))	1.692(2)	114.4(1) 100.1(2)	2.310(2) 2.413(2)	156.29(2) 92.42(3) 65.00(2) 135.34(3)
Y	7.1065(2)	6.2384(2)	(0,0.4337(2),0.2001(2))	1.702(2)	114.3(1) 100.2(1)	2.296(2) 2.412(1)	156.46(1) 92.38(3) 65.54(4) 134.99(1)
Er	7.0939(2)	6.2269(2)	(0,0.4345(3),0.2000(3))	1.703(2)	114.2(2) 100.5(2)	2.286(2) 2.410(2)	156.41(1) 92.39(3) 65.78(5) 134.84(1)
Tm	7.0646(2)	6.2097(2)	(0,0.4350(3),0.1996(3))	1.701(2)	114.2(1) 100.4(2)	2.273(2) 2.402(1)	156.49(2) 92.38(4) 65.91(5) 134.75(2)
Yb	7.0420(3)	6.1954(3)	(0,0.4352(2),0.1992(3))	1.699(2)	114.3(1) 100.3(2)	2.264(2) 2.395(1)	156.58(1) 92.36(2) 66.00(4) 134.70(1)
Lu	7.0233(1)	6.1853(1)	(0,0.4351(2),0.1990(2))	1.696(1)	114.3(1) 100.1(1)	2.258(2) 2.389(1)	156.60(1) 92.38(3) 65.95(3) 134.73(2)

* datos a 60 K

Se observa una disminución de los parámetros reticulares con el radio iónico de la tierra rara similar a la descrita previamente en el caso de los resultados de difracción de rayos X. Además, el cociente c/a sigue presentando un valor próximo a ≈ 0.88 , lo que indica el carácter isotrópico de la variación del volumen de la celda unidad tetragonal. Sin embargo, se obtienen valores mucho más precisos de las coordenadas de los átomos de oxígeno que en el caso de la difracción de rayos X. Este permite estudiar la variación de las características estructurales de los poliedros de coordinación en función del radio iónico del R³⁺. Se pone de manifiesto la constancia de las distancias y ángulos de enlace del tetraedro [CrO₄]³⁻, el cual permanece

inalterado a lo largo de la familia de compuestos RCrO₄. Por el contrario, se aprecia una reducción sistemática de las distancias R-O al aumentar el número atómico del ión de tierra rara. Pero además, en algunos casos también se observan pequeños cambios significativos en los ángulos de enlace O-R-O. La disminución de la distancia de enlace más corta resulta ser de 0.417(2) Å al pasar de NdCrO₄ (2.405(2) Å) a LuCrO₄ (2.258(2) Å). Este cambio se encuentra en buen acuerdo con la diferencia de radio iónico para un índice de coordinación ocho entre Nd³⁺ (1.12 Å) y Lu³⁺ (0.97 Å) [21]. Por el contrario, la reducción en la segunda distancia de enlace R-O es de aproximadamente la mitad de dicha diferencia en radios iónicos. En este sentido, cabe destacar los cálculos semiempíricos existentes en la bibliografía para los compuestos RVO₄ con estructura tipo zircón [25]. En ellos, se parte del grupo espacial I4₁/amd y de los valores experimentales de los parámetros reticulares de NdVO₄ y ErVO₄, y se minimiza la energía de la red en función de las coordenadas (0,y,z) de los átomos de oxígeno. Los resultados indican que la distancia de enlace V-O del tetraedro [VO₄]³⁻ no varía en toda la familia de compuestos RVO₄, mientras que sí lo hacen las dos distancias de enlace R-O del bisdisfenoido [RO₈]¹³⁻. Por lo tanto, se puede concluir que el poliedro [XO₄]³⁻ no se modifica dentro de una misma familia de compuestos, mientras que se observan valores diferentes de ángulos y distancias de enlace al cambiar el ión X⁵⁺ presente en la estructura (ver Tabla 5.2). Además, debido a que tanto el cociente c/a y como el tetraedro [CrO₄]³⁻ permanecen constantes para la familia RCrO₄, dentro de la incertidumbre experimental, se puede deducir que la reducción del tamaño del poliedro [RO₈]¹³⁻ tiene lugar de manera isotrópica al disminuir el radio del ión R³⁺ presente en la estructura cristalina.

A temperaturas inferiores a 50 K, en los diagramas de difracción de neutrones registrados en estos óxidos, se observa en alguno de ellos un aumento notable de la anchura de algunos máximos de Bragg con respecto a la correspondiente al diagrama de difracción de la fase tetragonal de estructura tipo zircón de más alta temperatura. Este efecto resulta apreciable únicamente en los compuestos NdCrO₄, TbCrO₄, TmCrO₄ e YbCrO₄. El diagrama de difracción de neutrones a 60 y 50 K del TbCrO₄ se muestra en la Figura 7.4.

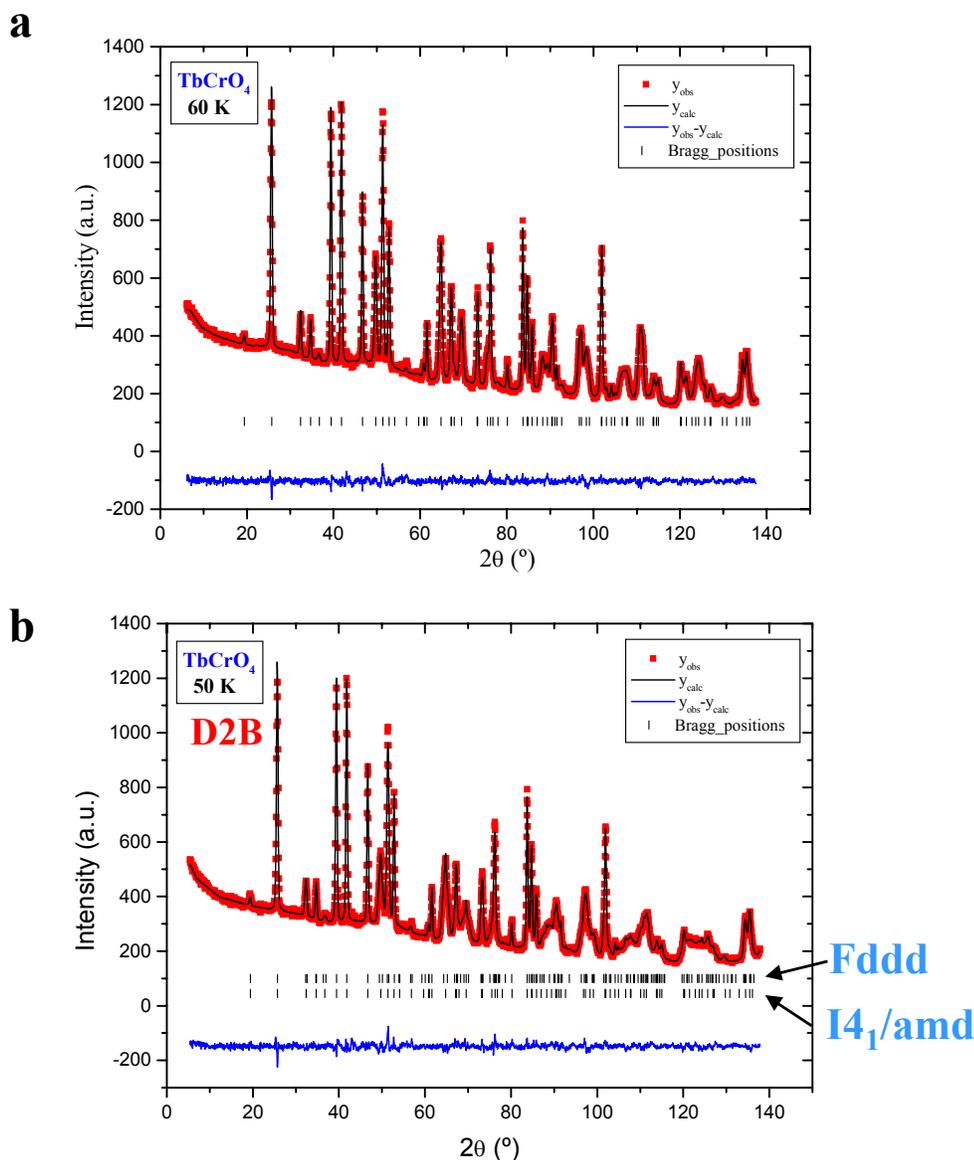


Figura 7.4. Diagrama de difracción de neutrones del TbCrO₄ a la temperatura de (a) 60 K y (b) 50 K.

La estructura cristalina del TbCrO₄ a baja temperatura ha resultado ser consistente con una simetría ortorrómbica. Existen dos posibles modos de distorsión del plano basal de la celda unidad tetragonal, correspondientes a las direcciones [110]/[1-10] o [100]/[010]. Estas distorsiones dan lugar a los grupos espaciales de simetría ortorrómbica Fddd e Imma, respectivamente. En el caso de los compuestos RCrO₄, el diagrama de neutrones de baja temperatura puede ser refinado a partir del grupo espacial Fddd cuando R = Nd, Tb, Tm, mientras que para el YbCrO₄ se obtiene un mejor acuerdo de los datos experimentales cuando se utiliza el

grupo espacial Imma. Hay que mencionar que los óxidos TbXO₄ y TmXO₄ (X = As, V) presentan una distorsión ortorrómbica a baja temperatura a una fase de grupo espacial Fddd, mientras que los compuestos DyAsO₄ y DyVO₄ lo hacen al grupo espacial Imma [9, 26-29]. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo constituyen la primera evidencia experimental de la existencia de una distorsión estructural a baja temperatura en compuestos con estequiometría NdXO₄ o YbXO₄. El estudio de las características estructurales correspondientes a la fase ortorrómbica de baja temperatura se ha llevado a cabo a partir de datos de difracción de neutrones de alta resolución. El análisis realizado en el YbCrO₄ se describirá posteriormente en el Capítulo 8 de esta memoria. En este Capítulo se comentarán los compuestos cuyo grupo espacial de baja temperatura es el Fddd.

La distorsión a lo largo de la diagonal de la base correspondiente a la celda unidad tetragonal de alta temperatura origina una celda unidad ortorrómbica de parámetros reticulares: $a_o = \sqrt{2} a_t + \frac{\Delta}{2}$, $b_o = \sqrt{2} a_t - \frac{\Delta}{2}$, $c_o = c_t$, siendo “a_t” y “c_t” los parámetros de la fase tetragonal, y “a_o”, “b_o” y “c_o” los correspondientes a la fase ortorrómbica. El parámetro “Δ” constituye una medida de la distorsión ortorrómbica, que conduce a una celda ortorrómbica cuyo volumen resulta ser el doble que el de la tetragonal. Por tanto, el número de pesos fórmula por celda unidad para la simetría ortorrómbica es de Z = 8. La temperatura a la cual tiene lugar esta distorsión es de 30 K (NdCrO₄), 50 K (TbCrO₄) y 28 K (TmCrO₄), respectivamente. Estos valores se encuentran en el rango de temperaturas correspondiente al estado paramagnético de cada compuesto, y son significativamente superiores a las correspondientes a los compuestos RXO₄ (ver Tabla 7.2). La Figura 7.5 muestra la variación de los parámetros reticulares “a_o” y “b_o” del TbCrO₄ con la temperatura. Se observa que la distorsión aumenta al disminuir la temperatura entre 50 y 25 K. Por debajo de 25 K, dichos parámetros reticulares toman valores constantes, dentro de la incertidumbre experimental. Asimismo, el índice de distorsión ortorrómbica toma un valor de Δ = 0.298(4) Å. Se observa igualmente la presencia de fase tetragonal que coexiste con la ortorrómbica a temperaturas inferiores a 50 K. A 25 K, la fracción de fase tetragonal es del ≈ 28%. Esta coexistencia de ambas fases no aparece en el caso de NdCrO₄ y TmCrO₄.

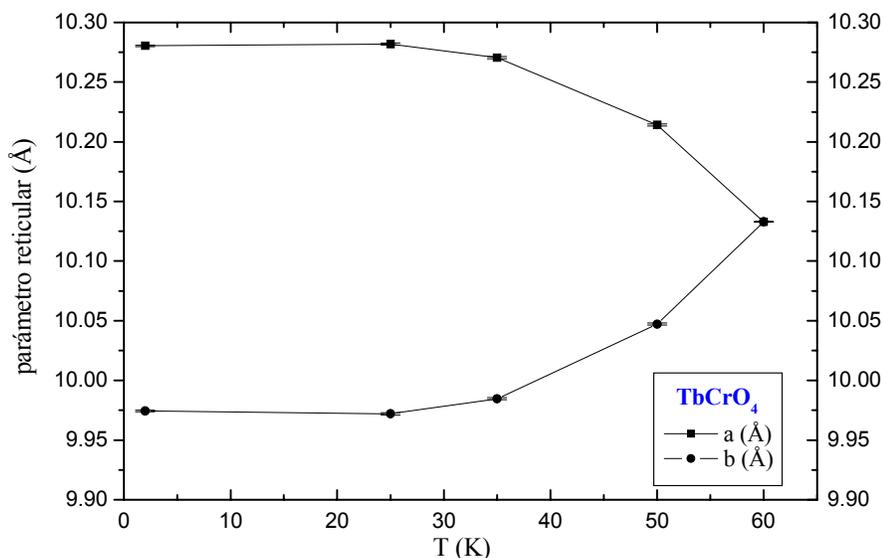


Figura 7.5. Variación con la temperatura de los parámetros reticulares “a_o” y “b_o” de la fase ortorrómbica del TbCrO₄.

En el grupo espacial Fddd, los iones R³⁺ y Cr⁵⁺ ocupan posiciones especiales de multiplicidad ocho. Tomando el origen en $\bar{1}$, se tienen las posiciones 8a $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ para los R³⁺, y 8b $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8})$ para el Cr⁵⁺. Por lo tanto, todos los iones R³⁺ resultan ser equivalentes entre sí, lo mismo que ocurre con los iones Cr⁵⁺. Por su parte, los átomos de oxígeno se encuentran en las posiciones generales 32h (x,y,z). En la Tabla 7.5 se recogen los valores experimentales a 2 K de los parámetros reticulares, de las coordenadas de los átomos de oxígeno, así como de las distancias y ángulos de enlace correspondientes a los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻. Puede observarse que la mayor distorsión tiene lugar en el TbCrO₄, el cual también presenta el valor más elevado de la temperatura de transición estructural. Esta distorsión no origina un mayor número de distancias de enlace en ambos poliedros. Sin embargo, aparece un mayor número de ángulos de enlace O-Cr-O y O-R-O en los tres óxidos estudiados. Además, los valores de estos ángulos muestran variaciones significativas de un compuesto a otro. En la Figura 7.6 se visualizan los desplazamientos atómicos en ambos poliedros debidos a la distorsión en el TbCrO₄, basándose en las diferencias en cuanto a los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones registrados entre las temperaturas de 2 y 60 K. Hay que mencionar asimismo, el leve aumento significativo de la distancia Cr-O al disminuir la temperatura, lo que indica que también tienen lugar una ligera

expansión del tetraedro [CrO₄]³⁻. El grupo puntual que permite describir de forma adecuada la simetría resultante de ambos poliedros de coordinación es el D₂. Finalmente, los valores experimentales obtenidos para los parámetros reticulares de la fase ortorrómbica ponen de manifiesto el hecho de que las cadenas formadas por [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻ alternados según del eje *c*, se alejan a lo largo del eje *a* ortorrómbico y se acercan en la dirección del eje ortorrómbico *b* durante la transición estructural, con respecto a lo que ocurre en la fase tetragonal de alta temperatura.

Tabla 7.5. Valores experimentales a 2 K de los parámetros reticulares, de las coordenadas de los átomos de oxígeno, así como de las distancias y ángulos de enlace correspondientes a los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [RO₈]¹³⁻.

T = 2 K

R	a/Å	b/Å	c/Å	(x,y,z)	d (Cr-O)	O-Cr-O (°)	d (R-O)	O-R-O (°)
Nd	10.3802(4)	10.2775(4)	6.3917(1)	(0.7118(3),0.7163(3),0.2964(3))	1.701(3)	116.0(2)° x 1 113.1(2)° x 1 99.8(2)° x 2	2.405(3) 2.471(2)	155.92(3) x 2 94.53(2) x 2 90.46(2) x 2 63.52(3) x 2 137.21(2) x 2 135.40(2) x 2
Tb	10.2804(4)	9.9744(5)	6.2837(1)	(0.7140(2),0.7192(2),0.2995(3))	1.705(2)	115.3(2)° x 1 113.2(2)° x 1 100.3(2)° x 2	2.314(2) 2.430(2)	155.64(6) x 2 96.54(5) x 2 88.57(4) x 2 65.32(4) x 2 136.15(5) x 2 134.14(5) x 2
Tm	10.005(4)	9.973(4)	6.2097(3)	(0.7149(8),0.7202(8),0.3004(4))	1.702(6)	116.2(6)° x 1 112.2(5)° x 1 100.5(7)° x 2	2.272(8) 2.403(5)	156.51(6) x 2 94.35(5) x 2 90.40(6) x 2 65.96(4) x 2 135.98(4) x 2 133.49(3) x 2

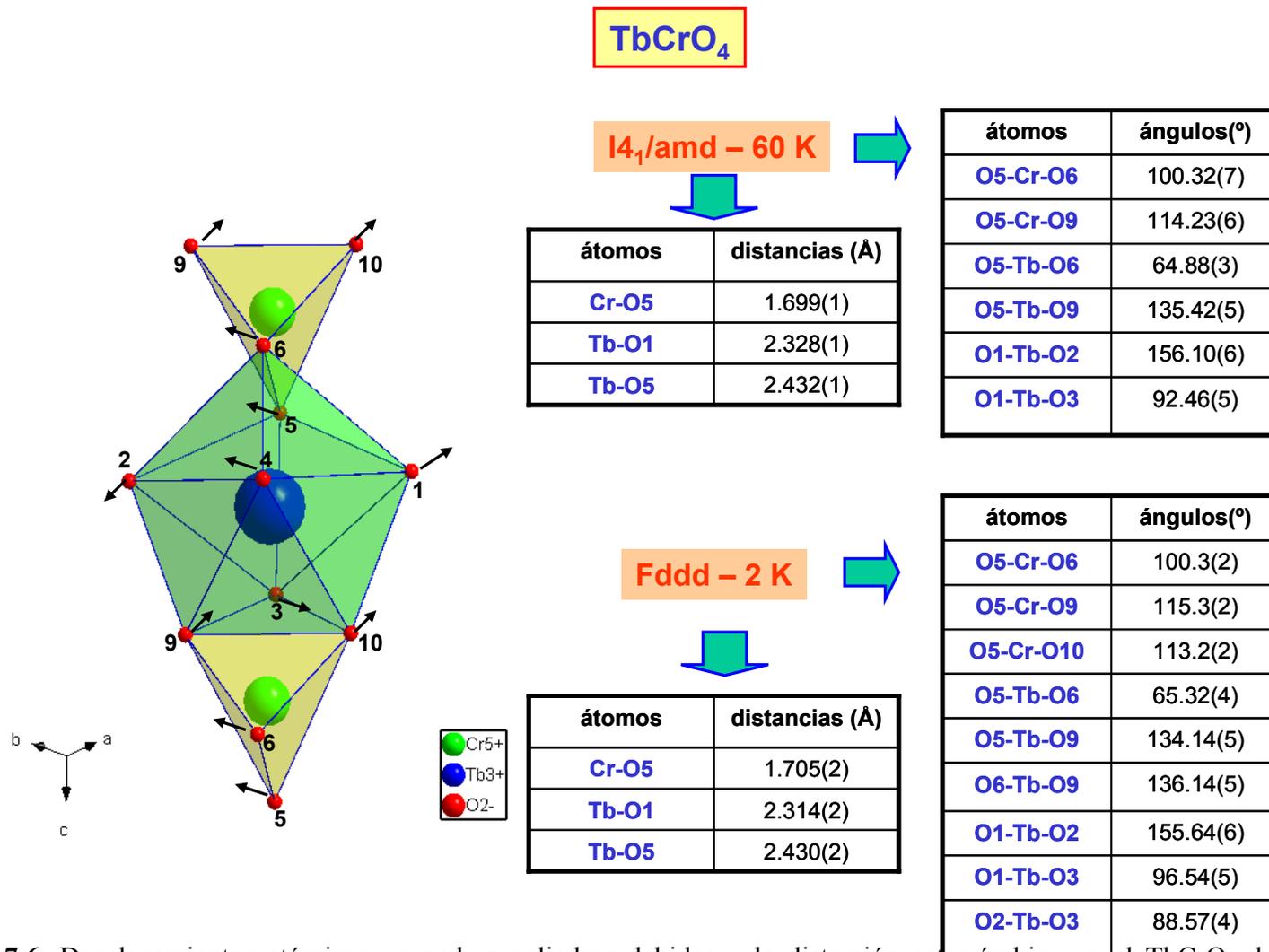


Figura 7.6. Desplazamientos atómicos en ambos poliedros debidos a la distorsión ortorrómbica en el TbCrO₄, basándose en las diferencias en cuanto a los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones registrados entre las temperaturas de 2 y 60 K.

Durante el análisis de los datos de difracción de neutrones, se ha observado también la existencia de un ensanchamiento anisotrópico de las reflexiones de Bragg a todas las temperaturas de medida y en todas las muestras estudiadas. Este efecto se debe a la presencia de microtensiones, que se encuentran distribuidas en el plano basal de la estructura tetragonal de alta temperatura. La distribución resultante se asemeja a la descrita previamente en el caso de los compuestos YCrO₄ y LuCrO₄ (ver Capítulo 5). Sin embargo, en algunos casos esta distribución resulta ser más acusada a lo largo de la diagonal del plano basal. Este es el caso de los compuestos que a temperaturas más bajas presentan la distorsión ortorrómbica, dando lugar al grupo espacial Fddd. De hecho, la distorsión se origina en la misma dirección en la que se sitúan predominantemente las microtensiones. La Figura 7.7 muestra la distribución de microtensiones en los compuestos TbCrO₄ a 60 K y HoCrO₄ a 50 K. En este segundo óxido, se conserva la simetría tetragonal desde temperatura ambiente hasta 2 K.

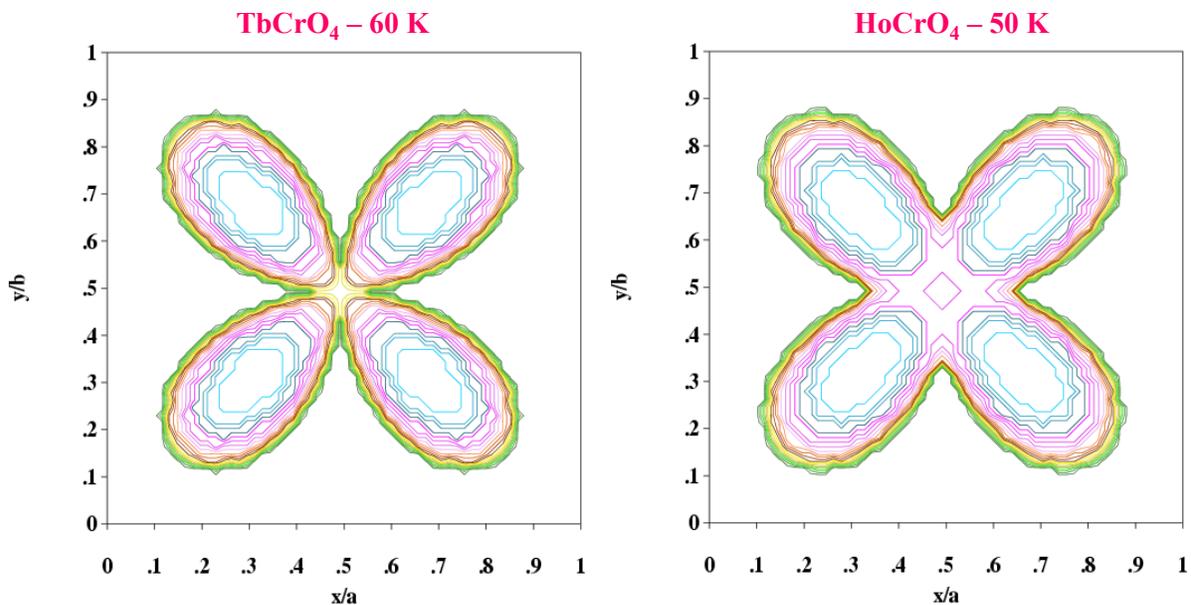


Figura 7.7. Distribución de las microtensiones en el plano basal de la estructura tetragonal de alta temperatura, para el (a) TbCrO₄ a 60 K y (b) HoCrO₄ a 50 K.

En la fase ortorrómbica resultante en NdCrO₄, TbCrO₄ y TmCrO₄, las microtensiones se sitúan a lo largo de los ejes *a* y *b* cristalográficos. En el caso de la simetría ortorrómbica, han sido necesarios seis parámetros S_{hkl} (S_{400} , S_{040} , S_{004} , S_{220} , S_{020} , S_{002}) para poder ajustar de forma adecuada la anchura de los diferentes máximos de difracción [30]. Sin embargo, los parámetros

S_{004} , S_{020} y S_{002} toman valores muy pequeños e incluso cero. Por lo tanto, hay que destacar la semejanza entre la distribución de microtensiones en el plano basal de YCrO₄ y LuCrO₄ con la observada en los demás compuestos, lo que refuerza la idea que tienen su origen en el tetraedro [CrO₄]³⁻. Sin embargo, también hay que tener en cuenta al ión R³⁺ presente en la estructura cristalina, ya que en algunos casos se acentúa de manera notable la distribución de las microtensiones a lo largo de la diagonal del plano basal. En los casos en que dicha distribución resulta muy acusada, se observa una distorsión ortorrómbica a bajas temperaturas en dicha diagonal. En consecuencia, se puede concluir diciendo que parece ser el tetraedro de [CrO₄]³⁻ la causa de obtener mayores valores de la temperatura de la transición estructural con respecto a los compuestos RXO₄. Sin embargo, es la configuración electrónica del ión R³⁺ la que parece ser la determinante para que dicha distorsión tenga lugar o no, además de determinar la dirección a lo largo de la cual tiene lugar y el grupo espacial ortorrómbico resultante.

7.3. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en los diferentes óxidos RCrO₄, en el intervalo comprendido entre 2 y 300 K y en presencia de un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.1$ T. La Figura 7.8 muestra los resultados obtenidos en los compuestos SmCrO₄ y NdCrO₄. Se obtiene un comportamiento descrito mediante una ley de Curie-Weiss entre 300 y 30 K. El momento paramagnético obtenido se encuentra muy próximo al valor teórico para los diferentes iones R³⁺, después de descontar la contribución del Cr⁵⁺ a partir de los resultados correspondientes a YCrO₄ y LuCrO₄. Esta coincidencia tiene lugar incluso en los compuestos TbCrO₄ e YbCrO₄, lo que confirma el estado de oxidación 3+ para el terbio y el yterbio, respectivamente. Los resultados obtenidos para el YbCrO₄ se describen posteriormente en el Capítulo 8 de esta memoria. Un caso especial lo constituyen los iones Sm³⁺ y Eu³⁺, en los que el momento magnético varía de forma significativa con la temperatura. Estos iones presentan como estado fundamental ⁶H_{5/2} y ⁷F₀, respectivamente. Sin embargo, sus estados excitados se encuentran muy próximos al fundamental en comparación con la energía térmica (K_BT), lo que obliga a tenerlos en cuenta en el cálculo de su momento magnético. En ellos, el momento magnético se ha calculado a temperatura ambiente. En la Tabla 7.6 se recoge el valor experimental del momento magnético del ión R³⁺ en la zona paramagnética, junto con la

temperatura de Weiss (θ) de cada compuesto. El valor de dicha temperatura varía de un compuesto a otro, y toma un valor negativo únicamente en el caso de NdCrO₄ e YbCrO₄.

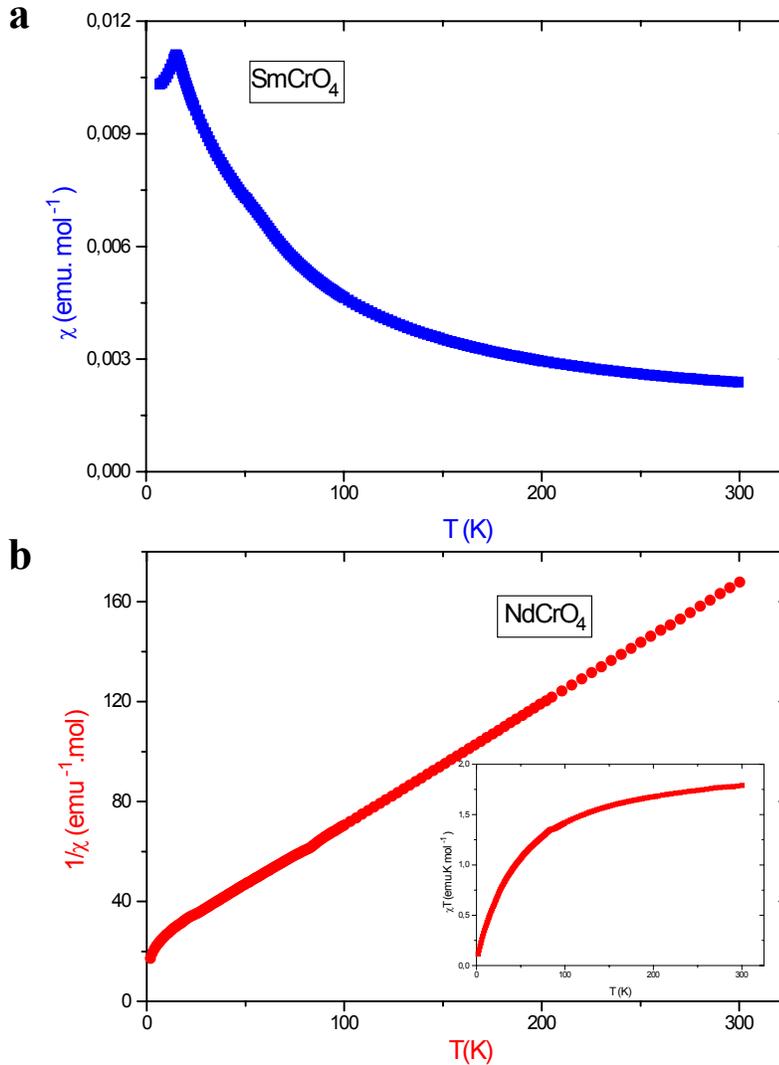


Figura 7.8. (a) Dependencia de la susceptibilidad magnética del SmCrO₄ con la temperatura, (b) variación de la inversa de la susceptibilidad magnética del NdCrO₄ con la temperatura (el recuadro corresponde a los valores del producto “ χT ” en función de la temperatura. En ambos casos, las medidas se han realizado en presencia de un campo magnético externo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.1$ T.

A temperaturas más bajas, se observan en todos los casos desviaciones apreciables de la ley de Curie-Weiss. En los compuestos SmCrO₄ y EuCrO₄, la susceptibilidad presenta un máximo neto (ver Figura 7.8a), que puede ser atribuido a un orden de tipo antiferromagnético.

Por el contrario, en el caso de R = Pr, Tb-Tm, la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura revelan la existencia de un orden ferromagnético. El valor de la temperatura de orden magnético o temperatura crítica (T_C), que se recoge en la Tabla 7.6 depende del ión de tierra rara presente en la estructura, aunque en todos los caso toma valores inferiores a 30 K. Hay que destacar que la temperatura de orden magnético en los óxidos RCrO₄ es significativamente superior a la correspondiente a los compuestos isoestructurales RXO₄ (ver Tabla 7.1), lo que pone de relieve el papel que desempeña el ión Cr⁵⁺ como promotor del orden magnético en los RCrO₄, a través de las interacciones R³⁺-Cr⁵⁺ de superintercambio. En el caso del NdCrO₄, se observa igualmente una desviación de la susceptibilidad con respecto a una ley de Curie-Weiss, tal y como se observa en la Figura 7.8b. Esta desviación puede ser debida a efectos del campo del cristal en el ión Nd³⁺. Sin embargo, tanto el valor negativo de la constante de Curie y como el valor tan pequeño del producto “ χT ” a la temperatura de 2 K (0.11 emu K mol⁻¹) parecen constituir una evidencia experimental de un posible orden antiferromagnético en este compuesto a bajas temperaturas.

Tabla 7.6. Valores experimentales del momento magnético del ión R³⁺, de la temperatura de Weiss (θ) y de la temperatura de orden magnético (T_C) para los diferentes óxidos RCrO₄. Además, se recoge el valor teórico del momento de cada ión R³⁺ en el estado paramagnético.

R	μ_{exp}/μ_B	μ_t/μ_B	θ/K	T_C/K
Pr	3.55	3.58	0.09	8.8
Nd	3.70	3.62	-45.5	-
Sm	2.38*	2.36*	-	14.9
Eu	3.75*	3.89*	-	15.9
Gd	7.90	7.94	21.2	21.0
Tb	9.60	9.72	7.25	24.0
Dy	10.42	10.65	3.89	22.3
Ho	10.35	10.61	3.41	17.3
Er	9.60	9.58	0.04	15.0
Tm	7.58	7.56	9.01	18.0
Yb	4.61	4.54	-37	25.0

*a temperatura ambiente

Se han realizado además diversas medidas de la magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas en los óxidos RCrO₄. A modo de ejemplo, la Figura 7.9 muestra los datos experimentales correspondientes a los compuestos NdCrO₄ y TmCrO₄. Los resultados obtenidos han permitido confirmar la presencia de orden magnético en todos los casos, así como el tipo de orden (ferro- o antiferromagnético) que se establece en cada caso. En el NdCrO₄, la magnetización presenta una dependencia lineal con el campo aplicado hasta un valor 5 T a las temperaturas de 2, 20 y 30 K (ver Figura 7.9a). A 2 K, los valores experimentales son significativamente superiores que los correspondientes a 20 y 30 K. Por el contrario, los compuestos ErCrO₄ y TmCrO₄ (Figura 7.9b) dan lugar a una curva de primera imanación típica de un material ferromagnético. Además, cuando se varía el campo magnético aplicado entre $\mu_0 H_{\text{ex}} = -5$ a 5 T a la temperatura de 2 K, se observa la aparición de un ciclo de histéresis debido a la presencia de una estructura en dominios magnéticos en la muestra. La Tabla 7.7 recoge los valores experimentales de la magnetización en un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T, de la magnetización remanente y del campo coercitivo a la temperatura de 2 K para estos dos compuestos. Hay que poner de relevancia que el TmCrO₄ posee valores más elevados de la magnetización remanente y del campo coercitivo que el ErCrO₄. Esta diferencia puede ser debida a la mayor anisotropía magnética intrínseca del ión Tm³⁺ con respecto al Er³⁺, como indica sus valores correspondientes del coeficiente de Stevens de segundo orden (α_2) [31]. Se alcanza una estructura monodominio para un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 0.2$ T (ErCrO₄) y 0.6 T (TmCrO₄). Sin embargo, a campos aplicados superiores no se alcanza la saturación, sino que la magnetización sigue aumentando de manera lineal. Este incremento se origina en el desdoblamiento Zeeman de los niveles del campo del cristal de los iones Er³⁺ y Tm³⁺ causado por el campo aplicado. Además, se puede producir una mezcla significativa con los estados excitados. Este efecto da lugar a una magnetización en la subred de R³⁺ que depende del campo aplicado.

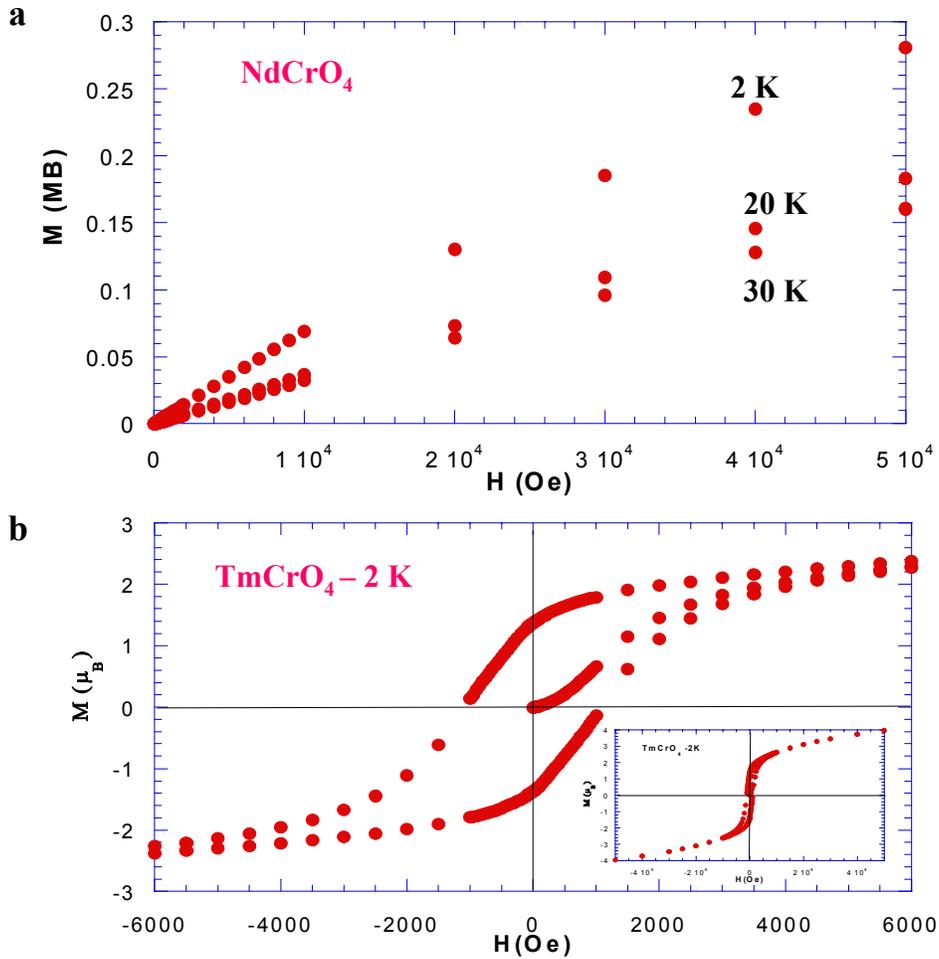


Figura 7.9. (a) Variación de la magnetización del NdCrO₄ con el campo aplicado a las temperaturas de 2, 20 y 30 K; (b) ciclo de histéresis del TmCrO₄ a la temperatura de 2 K entre los valores del campo aplicado de -6000 y +6000 Oe (el recuadro muestra los valores de la magnetización hasta un campo de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T).

Tabla 7.7. Valores experimentales de la magnetización en un campo aplicado de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 5$ T, de la magnetización remanente y del campo coercitivo a la temperatura de 2 K para los óxidos ErCrO₄ y TmCrO₄.

R	$M(5 \text{ T})/\mu_B$	M_r/μ_B	H_c/mT
Er	6.05	0.71	27.5
Tm	3.97	1.37	110

7.4. Determinación de las estructuras magnéticas

La determinación de la estructura magnética de los óxidos RCrO₄ ha conllevado la realización de experimentos de difracción de neutrones en los difractómetros D1B y D2B del Institut Laue-Langevin (Grenoble, Francia) y G42 del Laboratoire Léon-Brillouin (Saclay, Francia) a bajas temperaturas. Para ello, se han registrado medidas a diferentes temperaturas elegidas, en función del valor para la temperatura de orden magnético, determinado éste previamente mediante las técnicas de susceptibilidad magnética y magnetización. En todos los casos, se observa un aumento en intensidad apreciable de determinados máximos de difracción de origen nuclear al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura crítica. Además, en el compuesto NdCrO₄ aparecen dos reflexiones adicionales de baja intensidad a temperaturas inferiores a 25 K. Se ha llevado a cabo el análisis simultáneo de los diagramas de difracción de neutrones obtenidos en el difractómetro D1B y los correspondientes datos de alta resolución correspondientes a la misma temperatura de medida, para cada una de las muestras estudiadas. Este tratamiento permite refinar a la vez la estructura cristalina, junto con los parámetros que describen la distribución de microtensiones, y a su vez la estructura magnética. Esto resulta especialmente útil en el caso de que tenga lugar una distorsión ortorrómbica a alta temperatura, ya que de esta forma se tiene una mayor información experimental que permite el refinamiento de un mayor número de parámetros estructurales. Los resultados obtenidos de la caracterización estructural de las muestras en el estado paramagnético han constituido los valores iniciales para el análisis de la estructura cristalina en el estado ordenado.

La Figura 7.10 muestra el diagrama de difracción de neutrones del NdCrO₄ y TmCrO₄ a 2 K. En todos los casos, la intensidad de origen magnético puede ser asignada mediante un vector de propagación $\mathbf{k} = (000)$, lo que indica que la estructura magnética puede describirse a partir de la celda unidad cristalográfica. Hay que destacar de los resultados obtenidos en el TbCrO₄ que en este compuesto coexiste un 72% de fase ortorrómbica (Fddd) y un 28% de fase tetragonal (I41/amd) a bajas temperaturas, tal y como se detalló previamente al describir la transición estructural que tiene lugar en este óxido a la temperatura de 50 K. El orden magnético observado a temperaturas inferiores a 24 K se debe a la fase ortorrómbica. El 28% de fase tetragonal da lugar a un fenómeno de dispersión difusa, que da lugar a una ondulación superpuesta con el fondo del diagrama de difracción. Este hecho se observa de manera notable en la base de las dos reflexiones que poseen un valor menor del ángulo de difracción, tal y como se muestra en la

Figura 7.11. El origen es la existencia de interacciones magnéticas a corto alcance que se manifiestan en la fase tetragonal a temperaturas inferiores a 24 K. Este efecto ha sido tratado conjuntamente con el fondo del diagrama de difracción durante el análisis de los datos experimentales. Por lo tanto, el refinamiento de estos datos ha incluido la contribución nuclear y magnética de la fase ortorrómbica, y la contribución nuclear de la fase tetragonal.

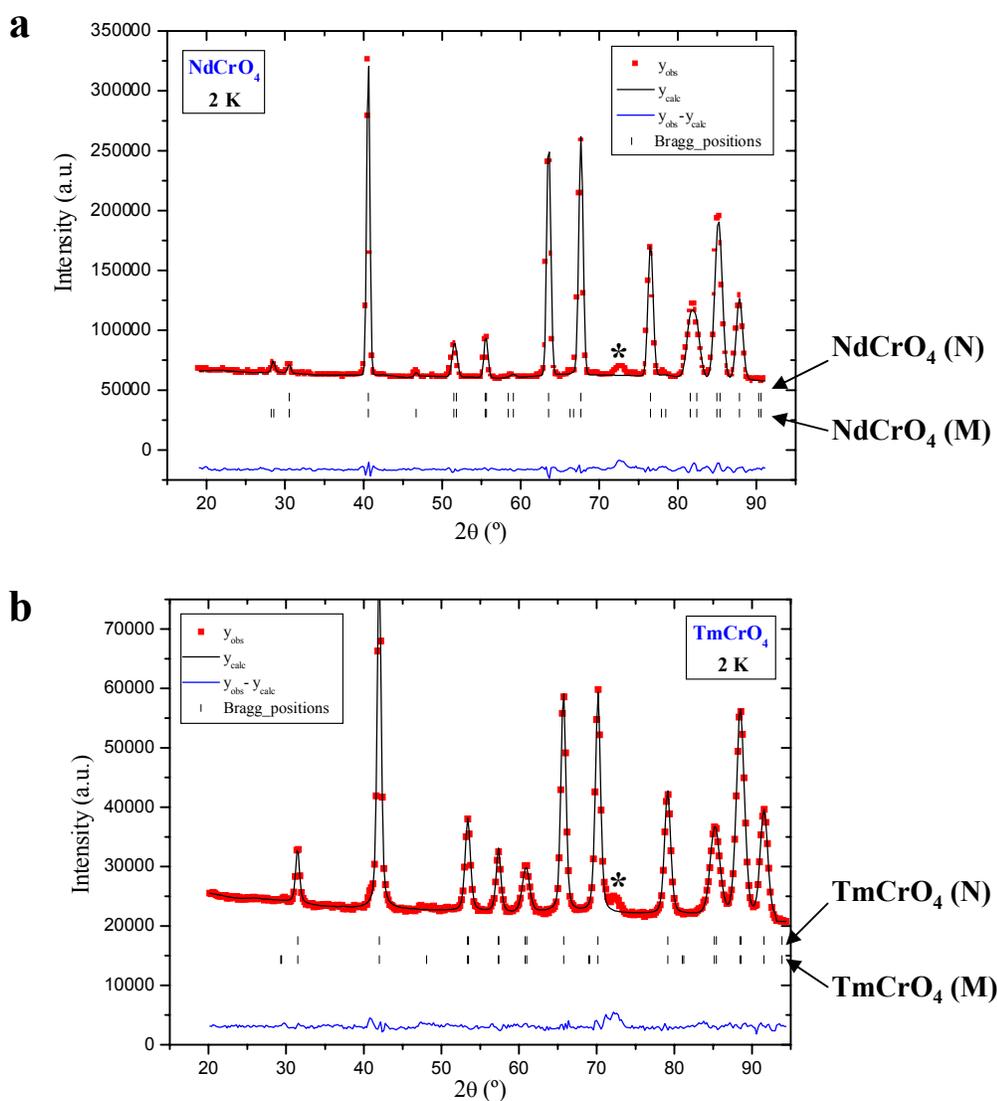


Figura 7.10. Diagrama de difracción de neutrones a 2 K de (a) NdCrO₄ y (b) TmCrO₄. Se muestra la contribución de tipo nuclear (N) y magnético (M) de ambos compuestos a sus respectivos diagramas de difracción. El asterisco indica la reflexión debida al portamuestras utilizado en los experimentos.

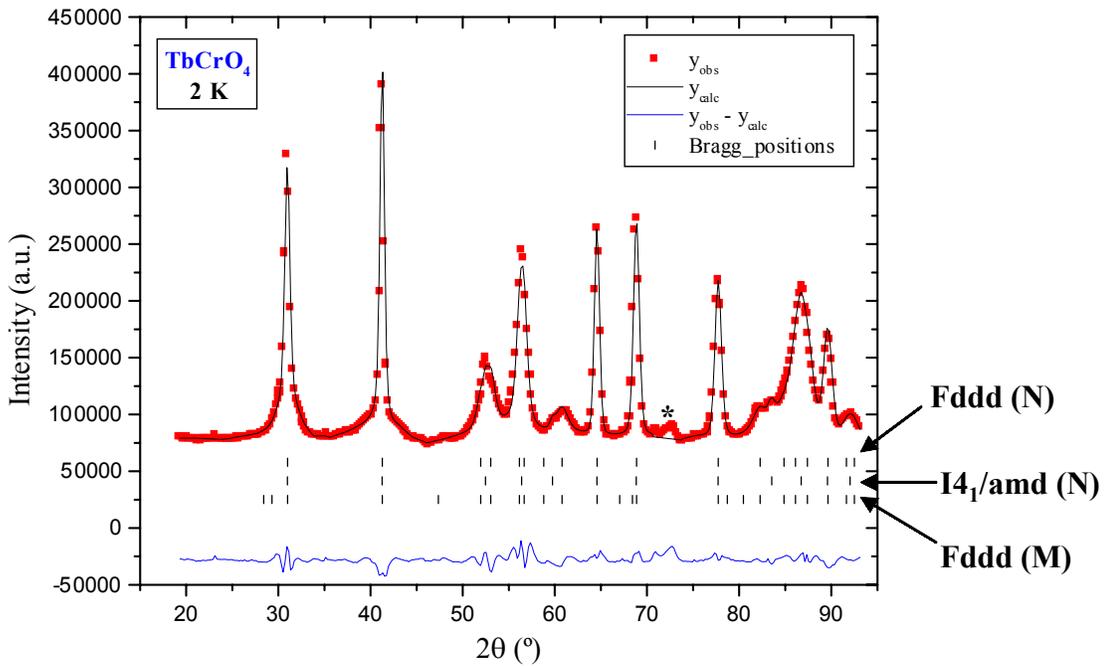


Figura 7.11. Diagrama de difracción de neutrones del TbCrO₄ a 2 K. Se muestra la contribución de tipo nuclear (N) y magnético (M) de las fases tetragonal (I4₁/amd) y ortorrómbica (Fddd) al diagrama de difracción. El asterisco indica la reflexión debida al portamuestras utilizado en los experimentos.

El análisis de las representaciones irreducibles que origina el grupo I4₁/amd y las funciones de base asociadas se recoge en las Tablas 5.5 y 6.2 de esta memoria. De igual forma, el grupo del vector de propagación $\mathbf{k} = (000)$ coincide con el grupo espacial de baja temperatura ($G_{\mathbf{k}} = I4_1/amd$ o Fddd). Se describe a continuación el tratamiento equivalente correspondiente al grupo espacial Fddd. El grupo $G_{\mathbf{k}}$ se encuentra representado mediante ocho elementos de simetría. Su descomposición en representaciones irreducibles se recoge en la Tabla 7.8. Se obtienen ocho representaciones irreducibles de dimensión unidad. Durante el análisis de las funciones de base asociadas a cada una de dichas representaciones irreducibles, se tienen en cuenta dos átomos de cromo situados en la posición cristalográfica 8b: Cr1($\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), Cr2($\frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$). Por otro lado también se consideran dos átomos de tierra rara, situados en la

posición 4a: R1($\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}$), R2($\frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}$). El resto de los átomos de la celda unidad se generan

mediante la aplicación de las traslaciones $\mathbf{t}(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $\mathbf{t}(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ asociadas al centrado de tipo F.

La representación reducible magnética para ambas posiciones cristalográficas se descompone en: $\Gamma = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$. Las funciones de base asociadas a cada una de estas representaciones irreducibles se muestran en la Tabla 7.9. Se obtienen funciones de base equivalentes para las dos posiciones cristalográficas 8a y 8b.

Tabla 7.8. Representaciones irreducibles del grupo del vector de propagación para $\mathbf{k} = (000)$ en el grupo espacial Fddd ($G_{\mathbf{k}} = Fddd$).

	1	2 (3/8,3/8,z)	2 (3/8,y,3/8)	2 (x,3/8,3/8)	-1 (0,0,0)	d (1/4,1/4,0)	d (1/4,0,1/4)	d (0,1/4,1/4)
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Tabla 7.9. Funciones de base de las posiciones 8a (R³⁺) y 8b (Cr⁵⁺) asociadas a las representaciones irreducibles del grupo G_k = Fddd.

	Cr1 (5/8,1/8,1/8)	Cr2 (3/8,7/8,7/8)	R1 (5/8,1/8,5/8)	R2 (3/8,7/8,3/8)
Γ_3	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)
Γ_4	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 1)	(0 0 -1)
Γ_5	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)
Γ_6	(0 1 0)	(0 -1 0)	(0 1 0)	(0 -1 0)
Γ_7	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)
Γ_8	(1 0 0)	(-1 0 0)	(1 0 0)	(-1 0 0)

Las funciones de base obtenidas para las representaciones irreducibles de los grupos G_k = I4₁/amd o Fddd han permitido limitar el número de posibles estructuras magnéticas compatibles con la simetría cristalográfica. Estas posibilidades son las que se han utilizado en el análisis de los datos de difracción de neutrones en los diferentes compuestos RCrO₄, en función de su grupo espacial de baja temperatura. La Tabla 7.10 muestra los resultados obtenidos en el refinamiento de los datos a la temperatura de 2 K. Se ha incluido igualmente el valor del momento ordenado del Cr⁵⁺ en el YCrO₄ para poder compararlo con el obtenido en los demás óxidos. La Figura 7.12 muestra la estructura magnética resultante del NdCrO₄ y ErCrO₄ a 2 K. En los compuestos DyCrO₄, HoCrO₄ y ErCrO₄, que mantienen la simetría tetragonal a bajas temperaturas, los momentos ordenados de ambas subredes se encuentran acoplados de forma ferromagnética en el plano basal. Este tipo de orden magnético se encuentra descrito mediante las funciones de base asociadas a la representación irreducible Γ_{10} , lo que equivale a un modo magnético F_x según la notación de Bertaut [32]. Sin embargo, no es posible la determinación de forma inequívoca de la orientación de los momentos ordenados en el plano basal, ya que todas las orientaciones resultan ser equivalentes desde el punto de vista magnético. Por el contrario, la estructura magnética de los compuestos NdCrO₄, TbCrO₄ y TmCrO₄ debe ser descrita a partir de la simetría ortorrómbica de baja temperatura. En los dos primeros casos, los momentos ordenados de los iones R³⁺ y Cr⁵⁺ se sitúan a lo largo del eje *a* cristalográfico. Pero mientras que en el TbCrO₄ todos los momentos se encuentran alineados de forma paralela dando lugar a un orden ferromagnético, en el NdCrO₄ los momentos dentro de cada subred magnética se disponen de manera antiparalela o

antiferromagnética. Por otro lado, se obtiene un acoplamiento ferromagnético a lo largo del eje *c* de los momentos de ambas subredes en el TmCrO₄. Estos hechos indican que la estructura magnética resultante corresponde a las funciones de base de las representaciones irreducibles Γ_8 (NdCrO₄), Γ_7 (TbCrO₄) y Γ_3 (TmCrO₄), respectivamente. No tiene lugar la mezcla de funciones de base asociadas a diferentes representaciones irreducibles en ninguno de los casos descritos. Estas funciones de base se corresponden con los modos magnéticos G_x(+--+), para NdCrO₄, F_x(+++), para TbCrO₄ y F_z(++++), para TmCrO₄. Hay que mencionar que el valor del momento ordenado del Cr⁵⁺ se encuentra muy próximo al valor teórico de 2S = 1 μB en todos los compuestos. Por el contrario, el momento del ión R³⁺ resulta ser significativamente inferior al valor teórico de “gJ”. Esta diferencia puede ser debida a la existencia de efectos de campo del cristal apreciables en los compuestos RCrO₄.

Tabla 7.10. Valores experimentales de los momentos ordenados de los iones R³⁺ y Cr⁵⁺ en los compuestos RCrO₄ a 2 K, junto con el factor de ajuste magnético (R_{mag}) obtenido del refinamiento.

T = 2 K

R	Posición atómica	m_x / μ_B	m_y / μ_B	m_z / μ_B	R_{mag}
Nd	Nd1(5/8,1/8,5/8)	0.48(7)	-	-	10.2
	Nd2(3/8,7/8,3/8)	-0.48(7)	-	-	
	Cr1(5/8,1/8,1/8)	0.76(8)	-	-	
	Cr2(3/8,7/8,7/8)	-0.76(8)	-	-	
Tb	Tb (5/8,1/8,5/8)	7.62(8)	-	-	3.6
	Cr (5/8,1/8,1/8)	0.96(3)	-	-	
Dy	Dy (0, 3/4, 1/8)	6.5(2)*	6.5(2)*	-	4.7
	Cr (0, 1/4, 3/8)	1.2(1)*	1.2(1)*	-	
Ho	Ho (0, 3/4, 1/8)	7.48(7)*	7.48(7)*	-	2.4
	Cr (0, 1/4, 3/8)	0.80(3)*	0.80(3)*	-	
Er	Er (0, 3/4, 1/8)	5.09(6)*	5.09(6)*	-	1.2
	Cr (0, 1/4, 3/8)	0.80(3)*	0.80(3)*	-	
Tm	Tm(5/8,1/8,5/8)	-	-	3.64(6)	2.6
	Cr(5/8,1/8,1/8)	-	-	0.83(4)	
Y	Cr (0, 1/4, 3/8)	0.73(8)*	0.73(8)*	-	2.5

* A lo largo de [100] / [010]

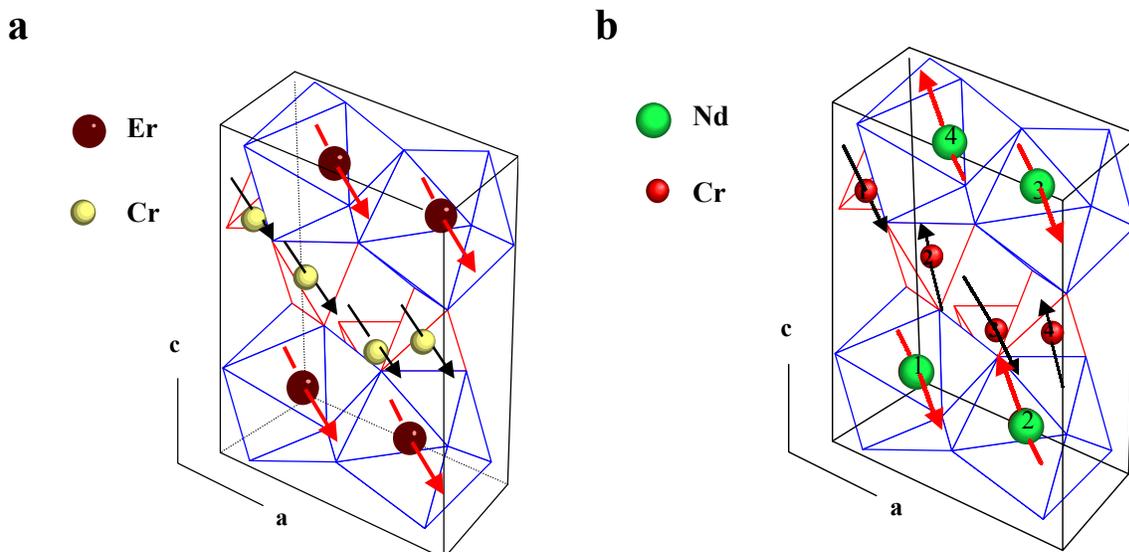


Figura 7.12. Estructura magnética del NdCrO₄ y ErCrO₄ a la temperatura de 2 K.

Además, se ha estudiado la dependencia del momento ordenado de los iones R^{3+} e Cr^{5+} en los diferentes compuestos RCrO₄. La Figura 7.13 muestra los resultados obtenidos en el TbCrO₄. En todos los casos, ambas subredes magnéticas se ordenan a la temperatura crítica. Sin embargo, hay que destacar que mientras el momento magnético del Cr^{5+} alcanza la saturación a temperaturas muy próximas a la temperatura de orden magnético, el momento asociado a la subred de R^{3+} sigue aumentando al disminuir la temperatura, y únicamente alcanza la saturación a temperaturas próximas a 2 K. Estos hechos refuerzan más la idea de la inducción del orden magnético en la subred de R^{3+} por parte del Cr^{5+} .

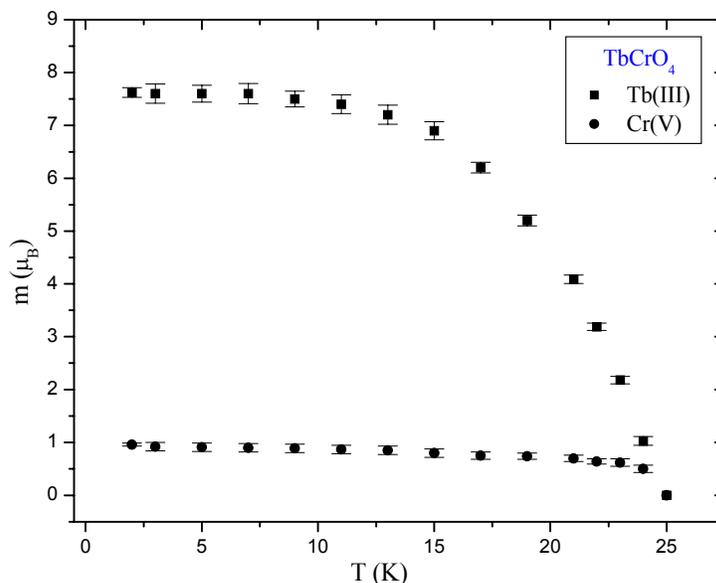


Figura 7.13. Variación con la temperatura de los momentos magnéticos ordenados de Tb³⁺ y Cr⁵⁺ en el compuesto TbCrO₄.

7.5. Cromato de neodimio

Se han realizado experimentos de Rotación-relajación de muones en el NdCrO₄ entre 10 y 150 K en presencia de un campo magnético transversal de $\mu_0 H_{ex} = 6.1$ mT. Este compuesto ha sido escogido debido al orden antiferromagnético que presenta a bajas temperaturas. Los datos obtenidos han sido analizados mediante una función de depolarización de la forma:

$$a_0 P_X(t) = a_0 \exp(-\lambda_X t) \cos(\omega_\mu t + \varphi) \quad (7.1)$$

en donde “a₀” es la asimetría inicial, “λ_X” la velocidad de relajación en presencia de un campo transversal, “ω_μ” la frecuencia de precesión del muón y “φ” un ángulo que depende de la posición del detector de los positrones emitidos. La Figura 7.14 muestra la variación de la asimetría inicial y de la velocidad de relajación con la temperatura del NdCrO₄.

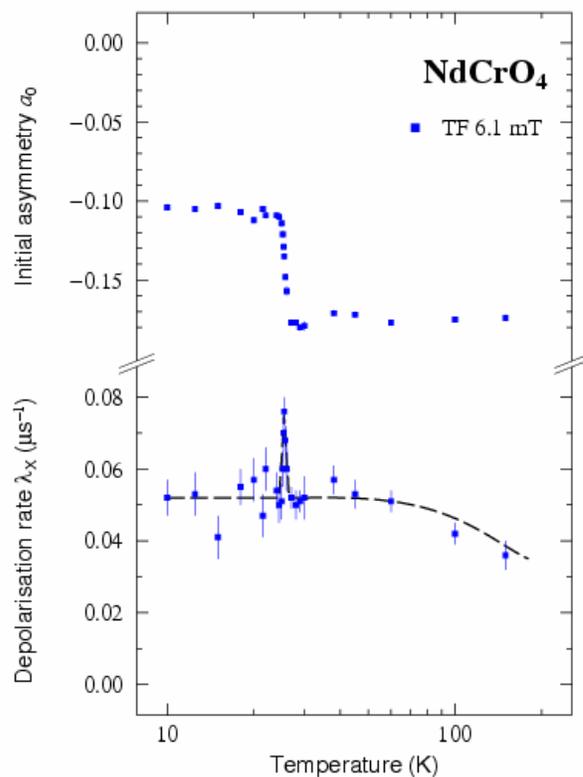


Figura 7.14. Variación de la asimetría inicial y de la velocidad de relajación con la temperatura del NdCrO₄ en presencia de un campo transversal de $\mu_0 H_{\text{ex}} = 6.1$ mT.

Se observa una pérdida de asimetría y un máximo en la velocidad de relajación a la temperatura de 25.5 K. Este valor se corresponde con la temperatura de Néel en el compuesto estudiado. Además hay que destacar los valores excesivamente bajos obtenidos para la velocidad de relajación en este óxido. Este hecho puede ser debido a la cancelación de las contribuciones de los momentos ordenados de los iones Nd³⁺ y Cr⁵⁺ al campo magnético local en la posición del muón. Esta cancelación se debe atribuir a las características antiferromagnéticas del orden establecido. Teniendo en cuenta la estructura magnética previamente determinada mediante difracción de neutrones, se puede postular que el muón ocupa la posición 8c(000) correspondiente al grupo espacial I4₁/amd o la equivalente 16c(000) en el grupo Fddd de baja temperatura. En estas posiciones, se puede producir la cancelación de las contribuciones de los momentos ordenados de los diferentes iones magnéticos presentes en la celda unidad debido a consideraciones puramente geométricas. Este hecho impediría la obtención de una señal que se

pueda medir experimentalmente mediante esta técnica. Los resultados indican que existen imperfecciones y defectos en la muestra estudiada, de tal forma que la cancelación no resulta ser completa para una pequeña fracción de los muones implantados en la muestra de estudio. Por otro lado, la velocidad de relajación en el estado paramagnético disminuye de manera progresiva hasta la temperatura de 150 K, mientras que la asimetría inicial permanece constante. Este efecto puede ser causado por efectos del campo del cristal en el ión Nd³⁺.

7.6. Cromato de erbio

Las medidas de los espectros Mössbauer realizadas en el compuesto ErCrO₄ se han llevado a cabo utilizando la absorción resonante de 80.56 keV del isótopo ¹⁶⁶Er, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 20 K. Para ello, se ha empleado una fuente que consistía en HoPd₃ irradiado con neutrones. Tanto la fuente como el absorbente fueron enfriados en un criostato de helio, con el objetivo de obtener valores significativos de la fracción sin retroceso. La Figura 7.15 muestra el espectro Mössbauer obtenido a diferentes temperaturas.

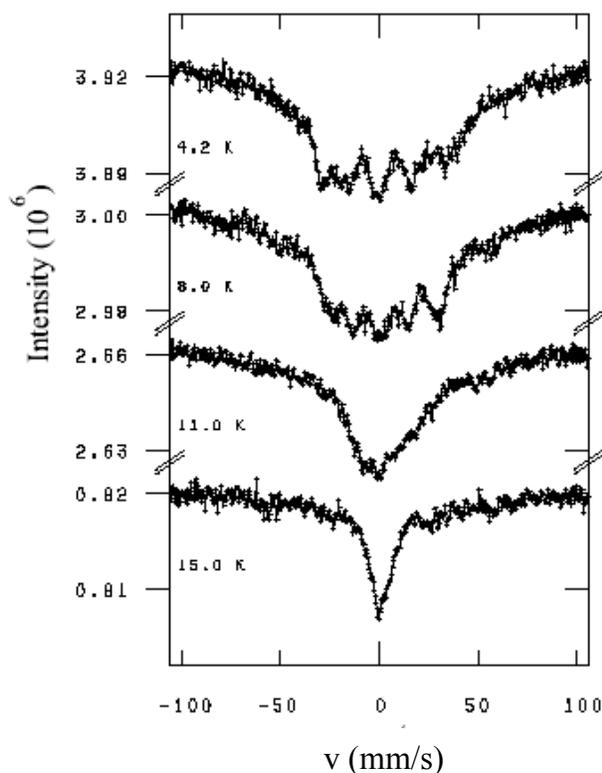


Figura 7.15. Espectros Mössbauer del isótopo ¹⁶⁶Er obtenido para el óxido ErCrO₄ a diferentes temperaturas.

Se observa claramente la presencia de cinco líneas en el espectro a bajas temperaturas, lo que indica que la muestra se encuentra en el estado ordenado. El campo magnético hiperfino desaparece a una temperatura de 15 K, lo que permite asignar el valor de $T_C = 15(1)$ K a la temperatura de orden magnético en este compuesto. A la temperatura de 15 K, únicamente se observa una banda de absorción en el espectro correspondiente, por lo que la muestra ha pasado al estado paramagnético.

La Figura 7.16 muestra la variación de los momentos ordenados de las subredes de Er^{3+} y Cr^{5+} con la temperatura, obtenidos mediante el análisis de los datos de difracción de neutrones, junto con los valores deducidos a partir del valor experimental del campo magnético hiperfino presente en los núcleos de ^{166}Er . Al igual que en el caso del TbCrO_4 (ver Figura 7.13), ambos iones se ordenan a la temperatura de 15 K. Sin embargo, hay que destacar que el Cr^{5+} alcanza la saturación a temperaturas muy próximas a la temperatura de Curie, mientras que el Er^{3+} no lo hace incluso a la temperatura de 2 K. Los valores obtenidos para el momento ordenado del Er^{3+} mediante los experimentos realizados de difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer se encuentran en buen acuerdo entre 2 y 8 K. Por el contrario, a la temperatura de 11 K el valor del momento obtenido mediante el espectro Mössbauer resulta ser significativamente menor al de la difracción de neutrones. Este hecho se puede deberse a la incertidumbre asociada a la determinación del campo magnético hiperfino en ese espectro a dicha temperatura. La forma del espectro parece indicar la presencia de un fenómeno de relajación entre niveles de energía electrónicos del ión Er^{3+} . Esta relajación puede tener lugar a través del primer estado excitado del campo del cristal y/o a los niveles originados a partir del doblete fundamental mediante el efecto Zeeman en el estado de orden magnético.

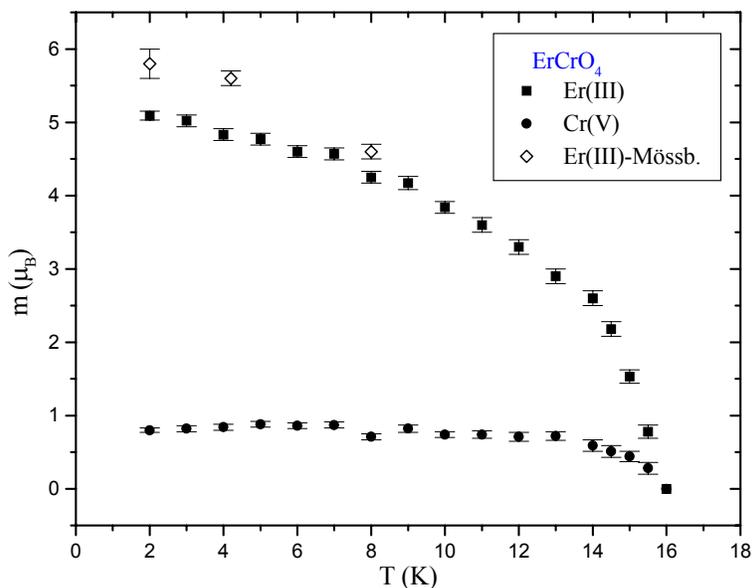


Figura 7.16. Variación de los momentos ordenados de las subredes de Er³⁺ y Cr⁵⁺ con la temperatura, obtenidos a partir de los datos de difracción de neutrones y de espectroscopia Mössbauer en el isótopo ¹⁶⁶Er.

Se han llevado a cabo igualmente, medidas de Rotación-relajación de muones en el ErCrO₄ entre 4.2 y 100 K en ausencia de un campo magnético externo. No se ha observado la presencia de oscilaciones en el espectro a temperaturas inferiores a 15 K. Los datos obtenidos han sido analizados mediante una función de depolarización de tipo exponencial. La Figura 7.17 muestra la dependencia de la asimetría inicial y la velocidad de relajación con la temperatura. Esta última aumenta de forma progresiva con la temperatura, hasta alcanzar un máximo a la temperatura de 15.5 K. A esta temperatura también se observa una pérdida significativa de la asimetría inicial. Estos hechos coinciden con el valor previamente determinado de la temperatura de orden magnético en este óxido. Sin embargo, la transición magnética tiene lugar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas. A temperaturas más bajas, la velocidad de relajación disminuye y parece tender a un valor no nulo al acercarse al cero absoluto.

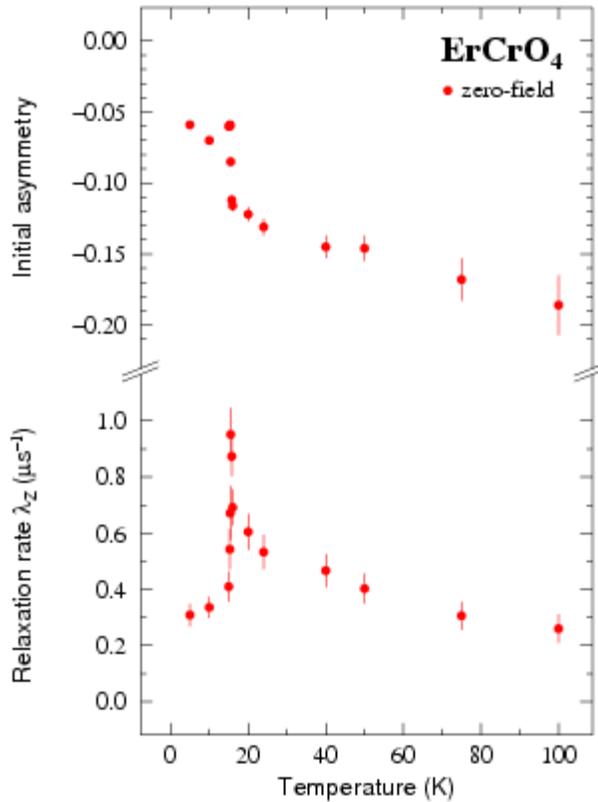


Figura 7.17. Dependencia de la asimetría inicial y la velocidad de relajación con la temperatura del ErCrO₄ en ausencia de un campo magnético aplicado.

Finalmente, se han realizado experimentos de Dispersión inelástica de neutrones en el ErCrO₄ para poder obtener información acerca del esquema de niveles de energía del ión Er³⁺ en este compuesto. Las medidas han sido realizadas a las temperaturas de 14, 20 y 70 K. Las dos últimas temperaturas corresponden al estado paramagnético de la muestra de ErCrO₄, mientras que la temperatura de 14 K resulta ser inferior a la temperatura de Curie de este óxido. Se ha medido asimismo, el YCrO₄ a las mismas temperaturas, ya que el ión Y³⁺ no puede dar lugar a transiciones entre niveles de campo de cristal y, de esta manera, es posible determinar las absorciones debidas a los fonones de la red. Los datos obtenidos para el ErCrO₄ se muestran en la Figura 7.18.

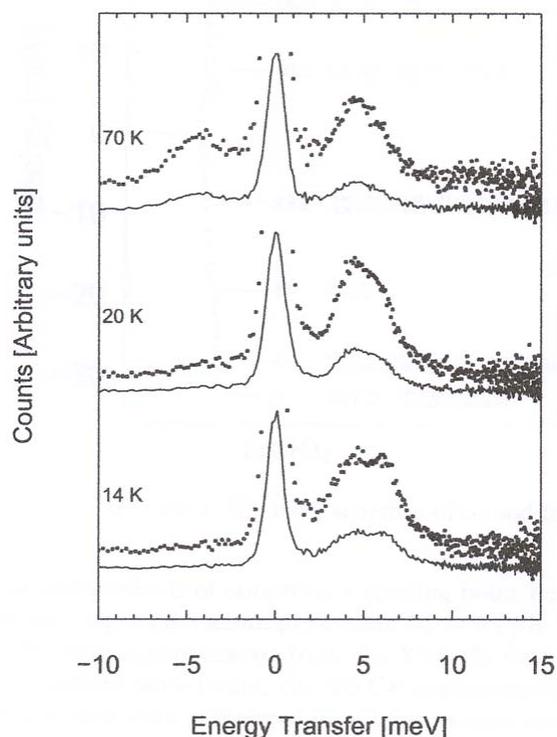


Figura 7.18. Datos de dispersión inelástica de neutrones en el óxido ErCrO₄ a las temperaturas de 14, 20 y 70 K respectivamente.

Se observa claramente la existencia de un máximo para un valor de transferencia de energía de ≈ 5 meV, que puede corresponder a la transición del estado doblete fundamental al primer excitado del campo del cristal. Cuando se realiza la medida a la temperatura de 14 K, el máximo observado se encuentra desdoblado debido al efecto Zeeman sobre los niveles del campo del cristal del Er³⁺. Este valor experimental de la energía de la transición permite excluir una transición al primer doblete excitado como el origen del fenómeno de relajación observado previamente mediante la espectroscopia Mössbauer a la temperatura de 11 K. Por lo tanto, puede deberse a la relajación entre los niveles Zeeman originados a partir del estado fundamental del campo del cristal.

Tomando como base los parámetros del campo del cristal determinados mediante la técnica de correlaciones angulares perturbadas y espectroscopia Mössbauer en el compuesto isosestructural YbCrO₄ (ver Capítulo 8 de esta memoria) y que evidentemente han sido convertidos para el caso del ión Er³⁺, se ha realizado una simulación de los niveles de energía y

de las correspondientes transiciones,. El espectro de dispersión inelástica de neutrones resultante se muestra en la Figura 7.19. Esta simulación presenta dos absorciones con valores de energía transferida de 4 meV y 13 meV. Debido a que la segunda de estas transiciones no se ha observado experimentalmente, los parámetros del campo del cristal del YbCrO₄ no describen de forma correcta el diagrama de niveles de energía del ión Er³⁺ en el ErCrO₄. Consecuentemente, para poder determinar dicho diagrama, se debe disponer de una mayor cantidad de información experimental.

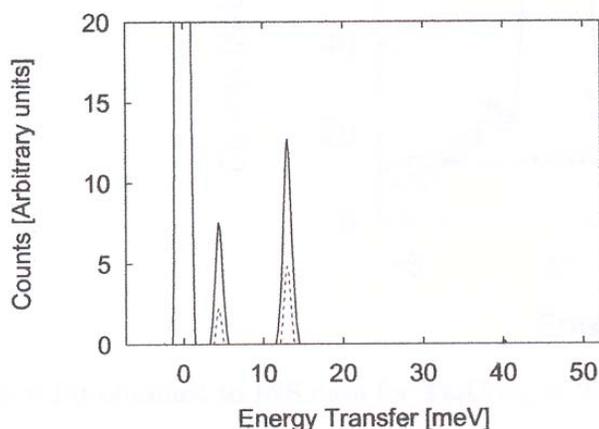


Figura 7.19. Espectro de dispersión inelástica de neutrones del compuesto ErCrO₄, simulado a partir de los parámetros del campo del cristal obtenidos para el YbCrO₄.

7.7. Cromato de tulio

Con el fin de obtener información de tipo local sobre sus propiedades magnéticas, se han realizados experimentos de Espectroscopia Mössbauer en el óxido TmCrO₄. Para ello, se ha empleado la absorción resonante de 8.40 keV del isótopo ¹⁶⁹Tm. La fuente ha consistido en ErAl₃:Al irradiada previamente con neutrones, la cual se dispuso en un transductor de movimiento oscilatorio a temperatura ambiente. La velocidad de dicho transductor fue calibrada mediante la medida de los espectros Mössbauer de los compuestos TmFe₂ y TmF₃. Por su parte, la muestra (50 mg TmCrO₄) se mezcló con 130 mg de CB₄ y posteriormente se situó entre dos discos de berilio de área 5 cm². De esta forma, se tienen aproximadamente 10 mg de TmCrO₄ por cm². La Figura 7.20 muestra los espectros Mössbauer de este compuesto obtenidos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 18 y 294 K, que corresponde al estado paramagnético de la

muestra, según el valor obtenido previamente mediante las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para la temperatura de orden magnético en este compuesto.

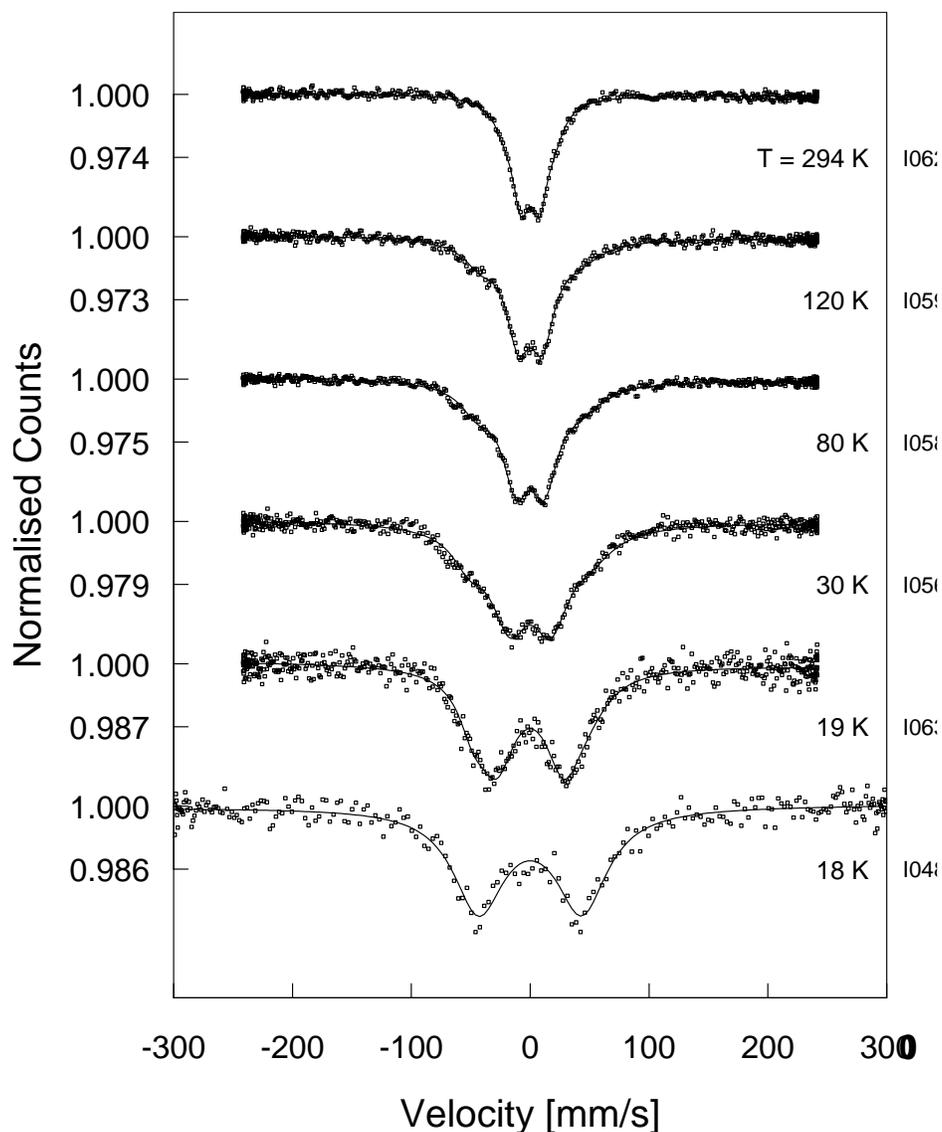


Figura 7.20. Espectros Mössbauer del isótopo ^{169}Tm medidos en el óxido TmCrO_4 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 18 y 294 K.

Se observa claramente la presencia de dos posiciones para los núcleos de tulio, en una proporción de 80%-20%, la cual permanece constante con la temperatura. Inicialmente, cabría esperar una única posición para el tulio, de acuerdo con la estructura tipo zircón que presente en este compuesto a alta temperatura. Sin embargo, se ha de considerar la distorsión ortorrómbica

observada previamente mediante los experimentos de difracción de neutrones de alta resolución. De esta forma, es posible asignar el subespectro más intenso y que posee un menor valor del desdoblamiento cuadrupolar a la fase ortorrómbica de baja temperatura. Entonces el restante 20 % de los Tm se deberían a la fase tetragonal de alta temperatura. También hay que mencionar que se ha observado igualmente una proporción equivalente en el caso del GdCrO₄, como se encuentra descrito en el Capítulo 6 de esta memoria. La Figura 7.21 muestra la variación del desdoblamiento cuadrupolar de ambas fases con la temperatura.

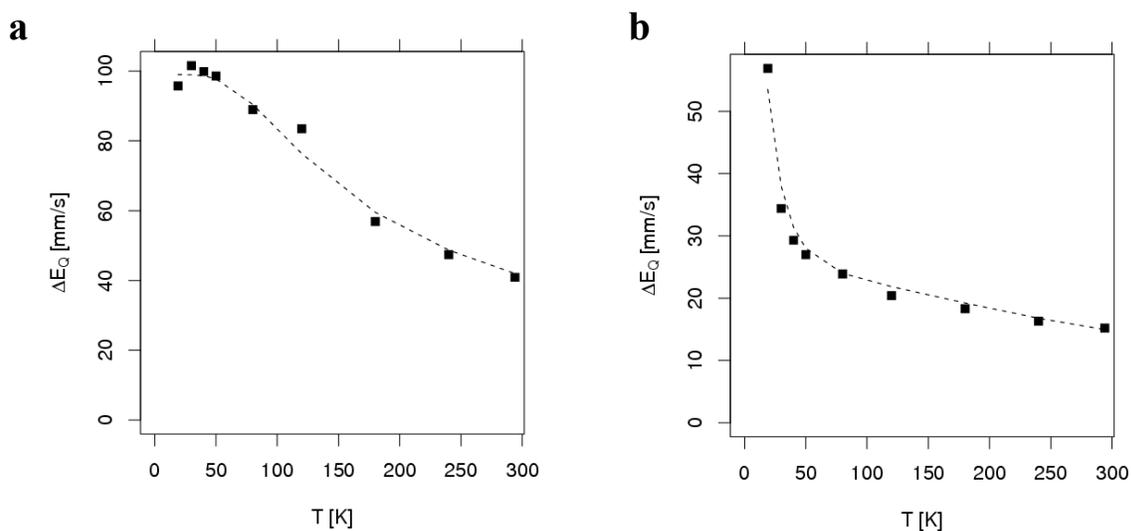


Figura 7.21. Dependencia del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura de las fases (a) tetragonal y (b) ortorrómbica, presentes en el compuesto TmCrO₄. La línea discontinua representa el ajuste resultante del cálculo de los niveles del campo del cristal del ión Tm³⁺ en ambos casos.

Se ha realizado un cálculo que permita obtener los niveles de energía del campo del cristal del ión Tm³⁺ en ambas fases y la dependencia del desdoblamiento cuadrupolar resultante con la temperatura. En ambos casos, se han empleado cinco parámetros B_n^m del campo del cristal, lo que correspondería a una simetría local de tipo tetragonal. En el caso de la fase ortorrómbica, la variación de su desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura no contiene la información experimental necesaria para poder determinar los nueve parámetros del campo del cristal asociados a una simetría ortorrómbica. Se han empleado los resultados de los parámetros correspondientes al YbCrO₄, recogidos en el Capítulo 8 de esta memoria, como valores iniciales

del ajuste. En los dos casos, se ha mantenido fijo el valor de los cocientes $\frac{B_4^4}{B_4^0} = 12.45$ y $\frac{B_6^4}{B_6^0} = -$

13.69, debido a que los valores iniciales procedentes del YbCrO₄ no permitían un ajuste adecuado de la dependencia del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura. El mejor resultado, en el caso de la fase tetragonal, se ha obtenido para los valores:

$$B_2^0 = -2.72 \text{ K}, B_4^0 = -68 \text{ mK}, B_6^0 = -504 \text{ } \mu\text{K} \quad (7.2)$$

Teniendo en cuenta el cociente de parámetros anteriormente mencionado, se deduce:

$$B_4^4 = -847 \text{ mK}, B_6^4 = 7.0 \text{ mK} \quad (7.3)$$

Para la fase ortorrómbica se tiene los valores de:

$$B_2^0 = -1.52 \text{ K}, B_4^0 = 32 \text{ mK}, B_6^0 = 504 \text{ } \mu\text{K} \quad (7.4)$$

lo que conduce a los valores de los parámetros restantes de:

$$B_4^4 = 398 \text{ mK}, B_6^4 = -7.0 \text{ mK} \quad (7.5)$$

El diagrama de niveles de energía del campo del cristal resultante para el ión Tm³⁺ en cada una de las fases se muestra en las Figuras 7.22 y 7.23, respectivamente.

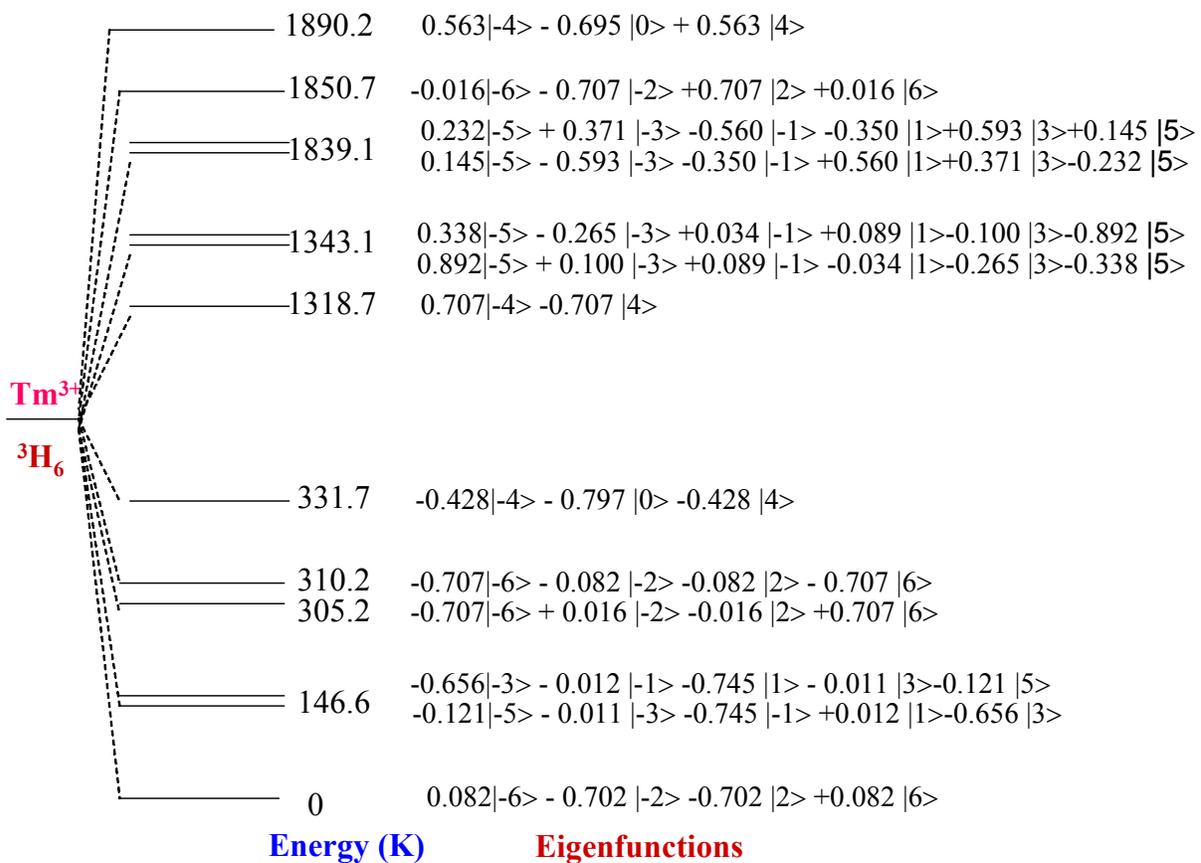


Figura 7.22. Diagrama de niveles de energía del campo del cristal del ión Tm³⁺ calculado para la fase tetragonal.

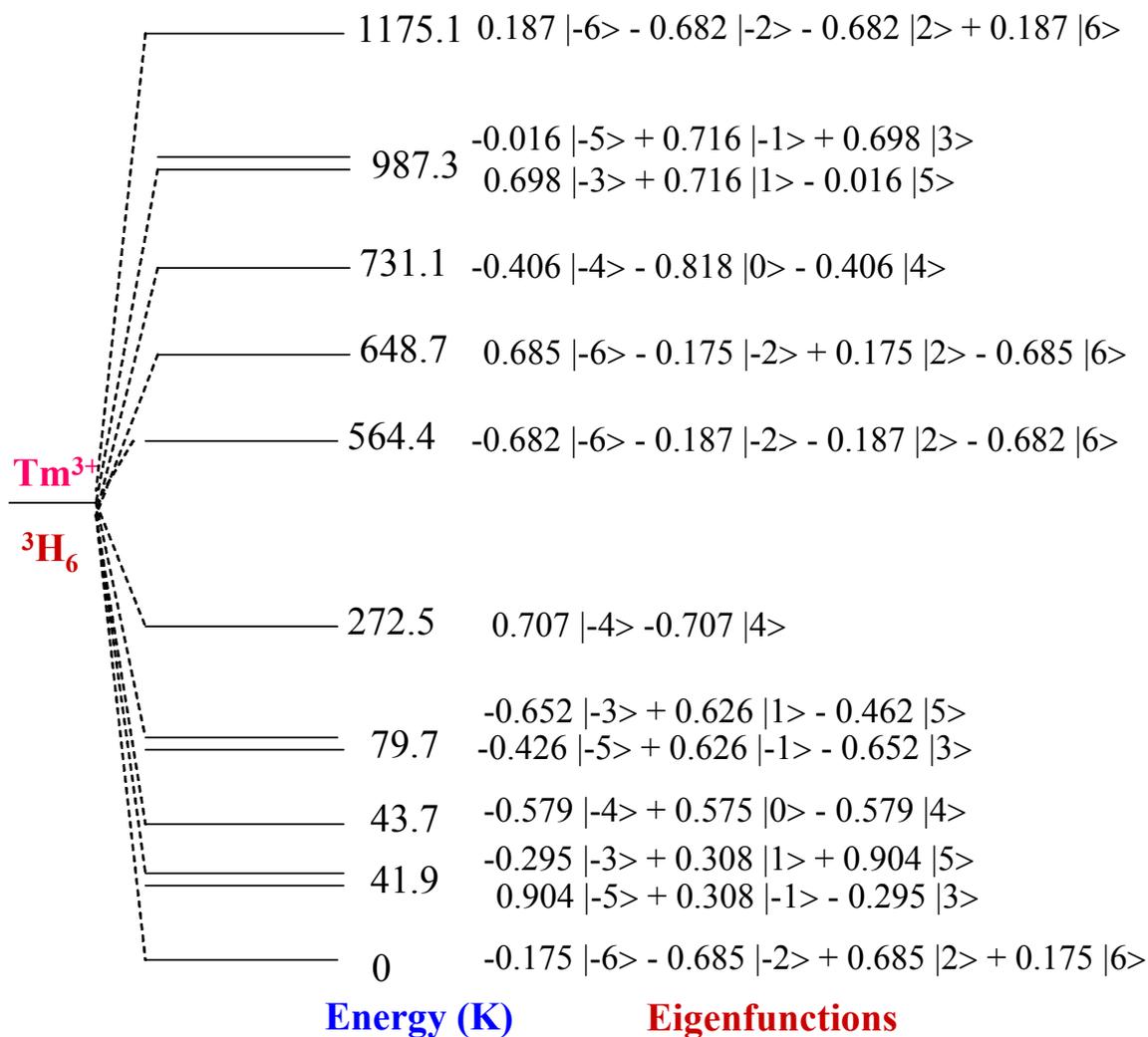


Figura 7.23. Diagrama de niveles de energía del campo del cristal del ión Tm³⁺ calculado para la fase ortorrómbica.

La Figura 7.24 muestra los espectros Mössbauer de ¹⁶⁹Tm para el TmCrO₄ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 4.2 y 17 K. Hay que destacar que a la temperatura de 18 K, no se observa la aparición de un espectro compuesto por seis líneas, que sería lo que cabría esperar para la temperatura de orden magnético. En su lugar, tiene lugar un ensanchamiento del doblete observado experimentalmente a temperaturas más elevadas. Al disminuir la temperatura, se observa la aparición de dos sextupletes, que coexisten con dos dobletes. La proporción sextuplete-doblete entre las dos fases sigue siendo del 80-20 %, mientras que dicha proporción aumenta al disminuir la temperatura dentro de cada fase. Tanto el desdoblamiento de cada sextuplete, como su proporción en relación al doblete correspondiente aumentan de forma significativa al descender la temperatura. Este comportamiento es característico de una transición magnética de primer orden en la subred de Tm³⁺.

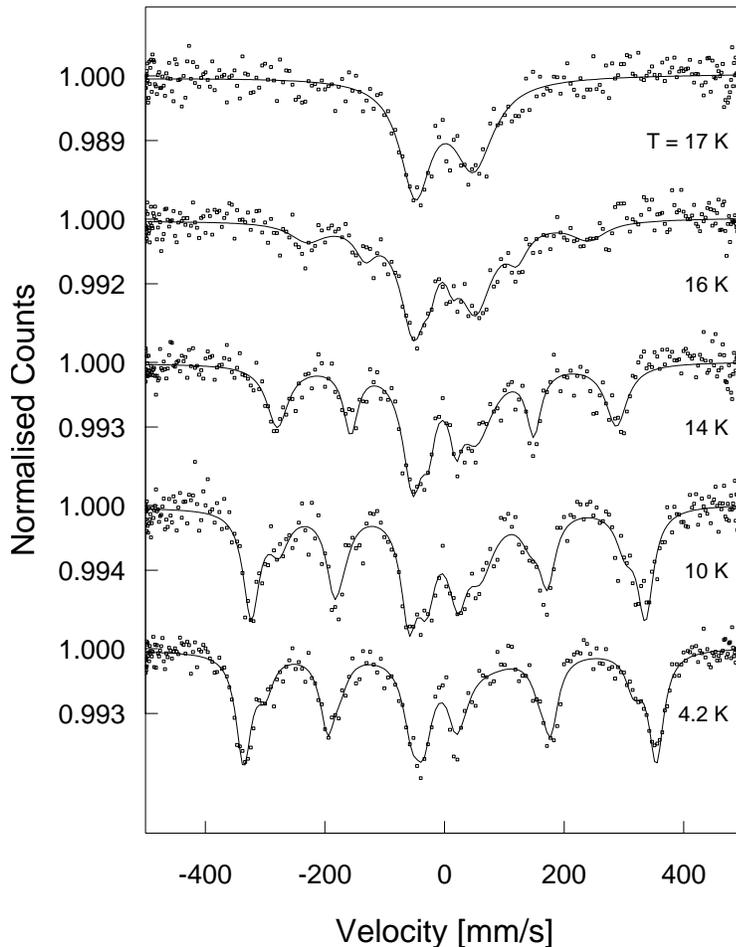


Figura 7.24. Espectros Mössbauer del isótopo ¹⁶⁹Tm medidos en el óxido TmCrO₄ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 18 y 294 K.

La Figura 7.25 muestra la variación del campo magnético hiperfino y de la fracción de fase paramagnética con la temperatura para ambas fases presentes en la muestra de TmCrO₄. A las temperaturas de 2 y 10 K, el espectro experimental se encuentra suficientemente resuelto como para poder ajustarlo con dos dobletes y dos sextupletes. Sin embargo, este no es el caso a las temperaturas de 14 y 16 K, cuyo espectro ha sido ajustado únicamente mediante un doblete y un sextuplete. A la temperatura de 4.2 K, se tiene un 9.7 % de fase paramagnética. A esta temperatura, el campo hiperfino resulta ser de 412(1) T (fase ortorrómbica) y 367(1) T (fase tetragonal). Teniendo en cuenta el valor del campo magnético hiperfino para el ión libre de 662.5 T [33], el momento magnético ordenado resultante es de 4.9 y 3.9 μ_B , respectivamente. Estos valores se encuentran en buen acuerdo con los determinados previamente mediante difracción de neutrones (ver Tabla 7.10).

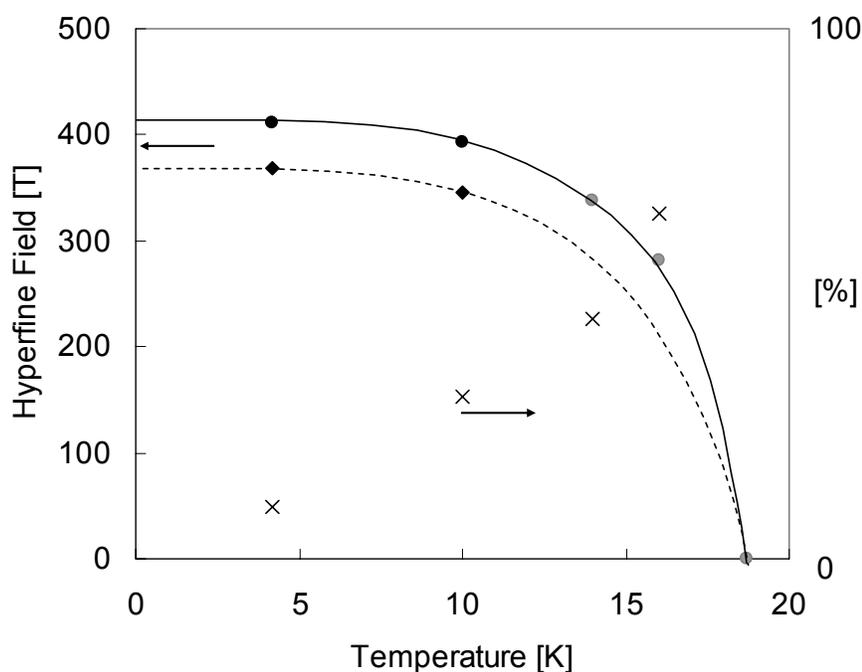


Figura 7.25. Variación del campo magnético hiperfino y de la fracción de fase paramagnética con la temperatura para ambas fases presentes en la muestra de TmCrO₄.

Se han llevado a cabo asimismo, experimentos de Rotación-relajación de muones en el óxido TmCrO₄ a diferentes temperaturas entre temperatura ambiente y 2 K, en ausencia de un

campo magnético aplicado. No se ha observado la presencia de oscilaciones en el espectro obtenido a las diferentes temperaturas. El ajuste de los datos experimentales se ha realizado mediante una función de depolarización de tipo exponencial. La Figura 7.26 muestra la variación de la velocidad de relajación con la temperatura.

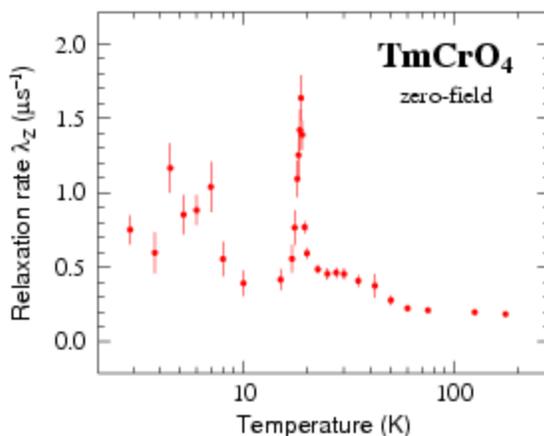


Figura 7.26. Variación de la velocidad de relajación del TmCrO_4 con la temperatura.

A la temperatura de 18.75 K, se observa la presencia de un máximo pronunciado en la velocidad de relajación y un pérdida de 2/3 de la asimetría inicial, lo que indica que se trata de la temperatura de orden magnético del TmCrO_4 . Sin embargo, a temperaturas más bajas aparece una segunda transición de mayor anchura en la velocidad de relajación, probablemente debida al orden progresivo de la subred de Tm^{3+} , tal y como se observó previamente mediante los experimentos de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ^{169}Tm . Además, en el estado paramagnético se observa una anomalía a una temperatura de ≈ 30 K. Esta anomalía puede atribuirse a efectos del campo del cristal en el ión Tm^{3+} .

Los resultados obtenidos mediante el empleo de las técnicas de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ^{169}Tm y la Rotación-relajación de muones en el compuesto TmCrO_4 , indican que la subred de Cr^{5+} se ordena desde el punto de vista magnético a la temperatura de $T_C = 18.75$ K a través de una transición de segundo orden. Por el contrario, el Tm^{3+} se ordena a temperaturas inferiores mediante una transición de primer orden inducido por el orden del Cr^{5+} . Teniendo en cuenta estos hechos, así como los valores experimentales de los momentos magnéticos a la temperatura de 4.2 K, se puede proponer un estado fundamental del campo del cristal no

magnético del tipo $a|-4\rangle + b|0\rangle + c|+4\rangle$, con $c = a$. Este estado tendería hacia una función de onda del tipo $|-4\rangle$ inducido por el campo magnético transferido de la subred de Cr⁵⁺. El valor teórico del momento magnético ordenado para este tipo de estado fundamental es $4.67 \mu_B$. Los valores experimentales de 4.9 y $3.9 \mu_B$ se encuentran en buen acuerdo con el valor teórico mencionado. Por lo tanto, se puede concluir que el ajuste de la variación del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura para las dos fases presentes en la muestra de TmCrO₄ no permite reproducir el tipo de estado fundamental deducido a partir del momento magnético ordenado.

Se han realizado además medidas del calor específico en el óxido TmCrO₄ a diferentes temperaturas entre 1.7 y 300 K, tanto en ausencia de campo como en presencia de diferentes campos magnéticos aplicados hasta un valor máximo de $\mu_0 H_{ex} = 9$ T. Las contribuciones electrónica y de la red han sido evaluadas mediante una función del tipo $f(T) = a*T + b*T^2 + c*T^3$, en los intervalos de temperaturas comprendidos entre 1.7 a 4 K y de 40 K a temperatura ambiente. La Figura 7.27 muestra la variación de la contribución magnética al calor específico y la variación de entropía con la temperatura en el intervalo comprendido entre 1.7 y 30 K en ausencia de campo magnético externo.

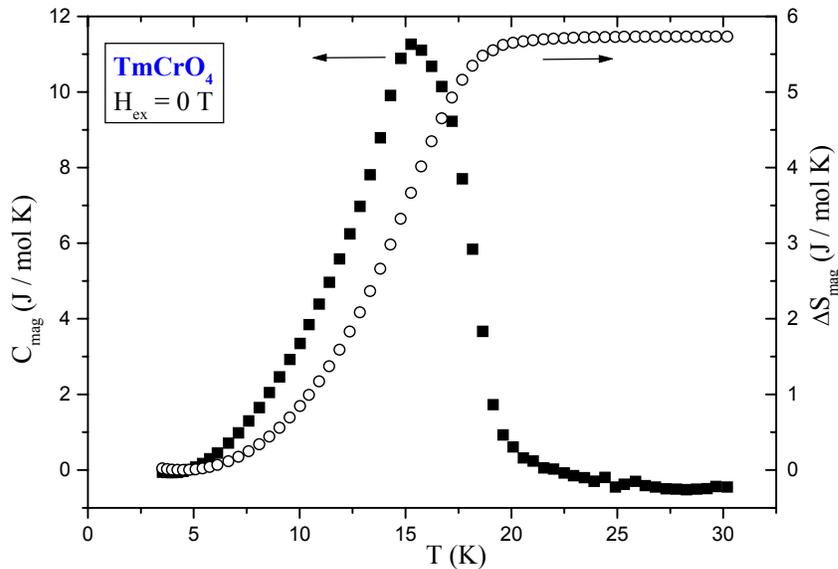


Figura 7.27. Variación de la contribución magnética al calor específico y la variación de entropía con la temperatura en el intervalo comprendido entre 1.7 y 30 K en ausencia de campo magnético externo.

Se observa claramente la presencia de una anomalía con un máximo a la temperatura de 15.3 K. Esta anomalía tiene lugar en un intervalo ancho de temperaturas, lo que confirma la transición magnética de primer orden descrita previamente. La aplicación de un campo externo de hasta $\mu_0 H_{\text{ex}} = 9$ T afecta en gran medida a esta transición, lo que confirma que es de origen magnético. El cambio de entropía obtenido experimentalmente resulta ser de 5.73 J/mol K. Por otro lado, el valor teórico para el ión Cr⁵⁺ ($S = 1/2$) es de 5.76 J/mol K. El buen acuerdo entre ambos valores confirma el orden magnético en la subred de Cr⁵⁺. Sin embargo, parece no existir ninguna contribución a la entropía procedente de la subred de Tm³⁺. Este hecho sorprendente puede ser debido a que la subred de Tm³⁺ no se encuentra completamente ordenada incluso a la temperatura de 4.2 K y/o a que el estado fundamental del ión Tm³⁺ a la temperatura de Curie no es de tipo magnético.

Finalmente, se han llevado a cabo experimentos de Dispersión inelástica de neutrones en el óxido TmCrO₄ a las temperaturas de 20 y 70 K, con el fin de poder obtener más información sobre el diagrama de niveles del campo del cristal del Tm³⁺ en este compuesto. La Figura 7.28 muestra los espectros resultantes a ambas temperaturas. Hay que mencionar que no aparece ningún máximo de absorción a la temperatura de 70 K, mientras que se observa una anomalía a la temperatura de 20 K para un valor de energía de ≈ 2 meV. Basándonos en estos hechos y en la transición estructural observada previamente mediante difracción de neutrones de alta resolución, es posible confirmar la asignación de la fase mayoritaria en los espectros Mössbauer y de menor desdoblamiento cuadrupolar a una simetría ortorrómbica, mientras que el subespectro del 20 % de intensidad puede ser atribuido de forma inequívoca a la fase tetragonal. Además, la absorción de ≈ 2 meV se corresponde con la anomalía presente en la velocidad de relajación de los espectros de muones a una temperatura de ≈ 30 K. También cabe mencionar que el cálculo de los niveles de energía del campo del cristal realizado a partir de la dependencia experimental del desdoblamiento cuadrupolar da lugar a una separación energética entre el estado fundamental y el primer excitado del mismo orden de magnitud que la observada mediante la Dispersión inelástica de neutrones. Sin embargo, la información obtenida mediante esta última técnica no resulta suficiente para poder determinar el diagrama de niveles de energía del campo del cristal en el ión Tm³⁺. Para ello, se van a realizar en breve experimentos de Dispersión inelástica de neutrones en el equipo HET de ISIS, Rutherford-Apleton Laboratory (Inglaterra), en el que se pueden estudiar excitaciones de alta energía (≈ 50 meV) con una resolución del 2-6 % [34].

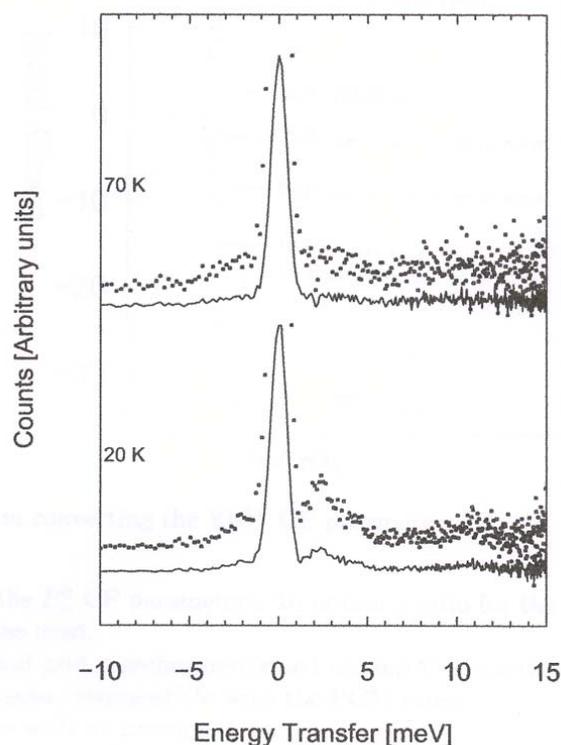


Figura 7.28. Espectros de Dispersión inelástica de neutrones medidos en el óxido TmCrO₄ a las temperaturas de 20 y 70 K.

7.8. Conclusiones

Durante el estudio de los compuestos RCrO₄ (R = Pr-Eu, Tb-Tm), se ha realizado una caracterización detallada de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente y difracción de neutrones entre 2 y 300 K. Los resultados obtenidos han permitido la descripción precisa de la estructura tipo zircón que presentan estos compuestos a alta temperatura. Además, se ha podido evaluar la variación de los diferentes parámetros estructurales con el ión R³⁺ presente en la estructura. En el caso de los óxidos NdCrO₄, TbCrO₄ y TmCrO₄, se ha observado a bajas temperaturas una transición estructural a una simetría ortorrómbica caracterizada por el grupo espacial Fddd. A bajas temperaturas, se ha procedido a determinar la estructura magnética de los diferentes compuestos estudiados. Por último, se han realizado experimentos de Espectroscopia Mössbauer, Rotación-relajación de muones y Dispersión inelástica de neutrones en los compuestos de neodimio, erbio y tulio, con el fin de obtener una información local adicional de sus propiedades magnéticas. Hay que mencionar que

en el TmCrO₄, se ha observado una transición magnética de primer orden en la subred de Tm³⁺, inducida por el orden magnético en la subred de Cr⁵⁺.

7.9. Bibliografía

- [1] J. H. Colwell, B. W. Mangun, D. D. Thornton, J. C. Wright, H. W. Moos, *Phys. Rev. Lett.* 23(21) (1969) 1245
- [2] H. Saji, T. Yamadaya, M. Asanuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* 28(4) (1970) 913
- [3] G. Hill, W. Schäfer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 (1971) 811
- [4] H. G. Kahle, L. Klein, G. Müller-Vogt, H. C. Schopper, *Phys. Stat. Sol. (b)* 44 (1971) 619
- [5] M. J. Metcalfe, H. M. Rosenberg, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) 474
- [6] S. Bluck, H. G. Kahle, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) 5193
- [7] B. Bleaney, J. Z. Pfeiffer, M. R. Wells, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 7469
- [8] G. J. Bowden, *Aust. J. Phys.* 51 (1998) 201
- [9] G. A. Gehring, K. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 1
- [10] G. Domain, A. Kasten, *J. Magn. Magn. Mat.* 13 (1979) 167
- [11] P. J. Becker, G. A. Gehring, R. Ghosh, M. Steiner, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 (1981) 1945
- [12] P. Morin, Z. Kazei, *Phys. Rev. B* 55(14) (1997) 8887
- [13] P. Morin, Z. Kazei, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 1289
- [14] H. Walter, H. G. Kahle, K. Mulder, H. C. Schopper, H. Schwarz, *Int. J. Magn.* 5 (1973) 129
- [15] A. Morales-Sánchez, F. Fernández, R. Sáez-Puche, *J. Alloys Comp.* 201 (1993) 161
- [16] H. Konno, Y. Aoki, Z. Klencsár, A. Vértes, M. Wakeshima, K. Tezuka, Y. Hinatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 2335
- [17] K. Tezuka, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 362
- [18] G. Buisson, F. Tchéou, F. Sayetat, K. Scheunemann, *Solid State Commun.* 18 (1976) 871
- [19] M. Steiner, H. Dachs, H. Ott, *Solid State Commun.* 29 (1979) 231
- [20] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 197
- [21] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25 (1969) 925
- [22] V. S. Stubican, R. Roy, *Z. Kristallogr.* 119 (1963) 90
- [23] S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr., *J. Phys. Chem. Solids* 50(8) (1989) 769

- [24] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 64109
- [25] J. A. Baglio, O. J. Sovers, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 458
- [26] F. Sayetat, *Solid State Commun.* 10 (1972) 882
- [27] F. G. Long, C. V. Stager, *Can. J. Phys.* 55 (1977) 1633
- [28] W. Schäfer, G. Will, G. Müller-Vogt, *Acta Cryst.* B35 (1979) 588
- [29] K. Kirschbaum, A. Martin, D. A. Parrish, A. A. Pinkerton, *J. Phys.:Condens. Matter* 11 (1999) 4483
- [30] P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 281
- [31] K. N. Taylor, M. I. Darby, “Physics of Rare Earth Solids”, Chapman and Hall Ltd., London, 1972
- [32] E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* A24 (1968) 217
- [33] G. A. Stewart, P. C. M. Gubbens, *J. Magn. Magn. Mat.* 206 (1999) 17
- [34] <http://www.isis.rl.ac.uk/excitations/het>

Capítulo 8

YbCrO₄: posible estado fundamental ferrimagnético

8.1. Introducción

Resulta interesante el estudio por separado del óxido YbCrO₄ debido a que, por un lado y al igual que con los restantes cromatos de tierra rara, es posible medir su susceptibilidad magnética y magnetización mediante un magnetómetro SQUID, y además, se tiene la posibilidad de poder resolver su estructura mediante la utilización de la técnica de difracción de neutrones. Pero también por otro lado, en este compuesto ha sido posible un estudio complementario mediante técnicas magnéticas locales como son la Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁷⁰Yb y las Correlaciones Angulares Perturbadas en el isótopo ¹⁷²Yb, que han proporcionado información acerca del comportamiento magnético del ión Yb³⁺ de forma selectiva. Además, en la bibliografía se encuentra descrita la presencia de orden magnético en este compuesto a temperaturas inferiores a 23(1) K [1]. De hecho, existen dos iones magnéticos en la estructura de este óxido, cuyo estado fundamental puede describirse con un valor del número cuántico de spin $S = \frac{1}{2}$, éstos son los iones Cr⁵⁺ e Yb³⁺. Por su parte, este óxido se encuentra situado en una posición de transición dentro de la familia de compuestos RCrO₄, ya que los miembros para los cuales R =

Tb-Tm se comportan como materiales ferromagnéticos, mientras que la subred de Cr⁵⁺ en el LuCrO₄ da lugar a un orden antiferromagnético a bajas temperaturas (ver Capítulos anteriores de esta memoria). Todos estos hechos han promovido un estudio detallado e individualizado del YbCrO₄ durante el desarrollo de este trabajo. La influencia del ión Cr⁵⁺ en las propiedades magnéticas de este compuesto puede igualmente ser evaluada de forma inequívoca comparando los resultados obtenidos con los estudios existentes en el compuesto YbVO₄, que cristaliza igualmente en el tipo estructural zircón. Antes de llevar a cabo su estudio magnético, se ha procedido a la caracterización estructural del YbCrO₄ a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ha estudiado la evolución de su estructura cristalina con la temperatura hasta 2 K mediante los experimentos realizados de difracción de neutrones.

8.2. Detalles experimentales

Una vez preparada la muestra y caracterizada desde el punto de vista estructural mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente, al igual que en algunos de los casos anteriormente descritos, se han realizado experimentos de difracción de neutrones en el difractor D2B ($\lambda = 1.5936 \text{ \AA}$) del Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, Francia [2] entre 2 K y temperatura ambiente. Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización se han llevado a cabo en un magnetómetro Quantum-Design XL-SQUID en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2-300 K, y en presencia de campo magnético externo hasta un valor máximo de 5T. Los valores experimentales fueron corregidos con respecto a la contribución diamagnética de cada uno de los iones presentes en el YbCrO₄ [3].

Los espectros Mössbauer han sido obtenidos usando la absorción resonante de la transición de 84.3 keV de los núcleos de ¹⁷⁰Yb (ver Capítulo 2). La fuente de rayos gamma empleada consiste en TmB₁₂ irradiado con neutrones, lo que permite generar el isótopo ¹⁷⁰Tm de partida ($t_{1/2} = 129$ días). Dicha fuente fue montada en un transductor electromagnético con movimiento triangular. Además, se mantuvo a una temperatura de 10 K durante todos los experimentos, para que la fracción sin retroceso presentara valores significativos. Los fotones de rayos gamma transmitidos a través del absorbente fueron detectados mediante un diodo de Germanio intrínseco, el cual se encuentra enfriado mediante nitrógeno líquido. Debido a que el estado fundamental del núcleo de ¹⁷⁰Yb corresponde a un valor de spin $I_f = 0$, los espectros experimentales constituyen una medida directa de la perturbación del estado nuclear excitado de

spin $I_e = 2$ ($Q = -2.11$ b, $\mu = 0.67 \mu_N$), producida por las interacciones hiperfinas de tipo cuadrupolar eléctrico y dipolar magnético. Para el ^{170}Yb , la unidad de velocidad 1mm/s corresponde a 68 MHz o a 3.6 mK.

Para realizar los experimentos correspondientes a la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas, la muestra de YbCrO₄ fue previamente irradiada con un haz de protones de 20 MeV, lo que permite generar núcleos de ^{172}Lu . Con el objeto de eliminar los posibles defectos en la muestra producidos por dicha irradiación, fue necesario llevar a cabo un proceso de recocido a una temperatura de 773 K. Dentro del complejo espectro de desexcitación del isótopo de ^{172}Yb , se ha escogido la cascada (4+)-91 keV-(3+)-1095 keV-(2+), en lugar de la cascada (3+)-1095 keV-(2+)-79 keV-(0+), aunque ambas resultan adecuadas para emplearlas en este tipo de experimentos. La elección realizada se ha basado en el mayor tiempo de vida media del estado intermedio de la primera cascada (8.3 ns, frente a 1.8 ns de la segunda cascada). Esto permite observar experimentalmente la perturbación en las correlaciones direccionales hasta un tiempo de 40 ns aproximadamente. Además, el estado intermedio (3+) posee un valor más elevado del momento cuadrupolar eléctrico ($Q = 2.9(3)$ b) que el correspondiente al estado (2+) ($Q = 2.21(6)$ b). Este hecho le confiere una mayor sensibilidad para el estudio de las interacciones cuadrupolares eléctricas con su entorno [4]. Los fotones emitidos en dicha cascada de rayos gamma son detectados mediante contadores de centelleo de BaF₂.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Caracterización estructural

El estudio del óxido YbCrO₄ se ha llevado a cabo en dos muestras diferentes. En la primera se ha realizado la caracterización estructural de este compuesto mediante difracción de neutrones en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 300 K, mientras que la segunda muestra fue dividida en dos partes iguales. Una porción de ésta ha sido empleada en los experimentos de Espectroscopia Mössbauer en el isótopo ^{170}Yb , mientras que en la otra porción se realizaron las medidas de Correlaciones Angulares Perturbadas. Las dos muestras inicialmente sintetizadas habían sido previamente caracterizadas mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente. Los resultados del análisis de los datos de difracción de rayos X se recogen en la Tabla 7.3 de esta memoria, y permiten confirmar asimismo la estructura tipo zircón de simetría tetragonal que presenta el YbCrO₄ a temperatura ambiente. Además, los parámetros reticulares se

encuentran en buen acuerdo con la variación observada a lo largo de toda la familia de compuestos RCrO₄ debida al efecto de la contracción lantánida. Los parámetros estructurales obtenidos mediante difracción de rayos X han servido, igual que en los casos anteriores, a su vez como valores iniciales del análisis de los datos de difracción de neutrones de lata resolución. La Figura 8.1 muestra el diagrama de difracción de neutrones a las temperaturas de 30 y 50 K. Se observa la presencia de un $\approx 4\%$ de Cr₂O₃, procedente del nitrato de cromo utilizado en el método de síntesis, por lo que en el análisis de los datos de difracción de neutrones se ha incluido la contribución nuclear y magnética debida al Cr₂O₃ [5-8].

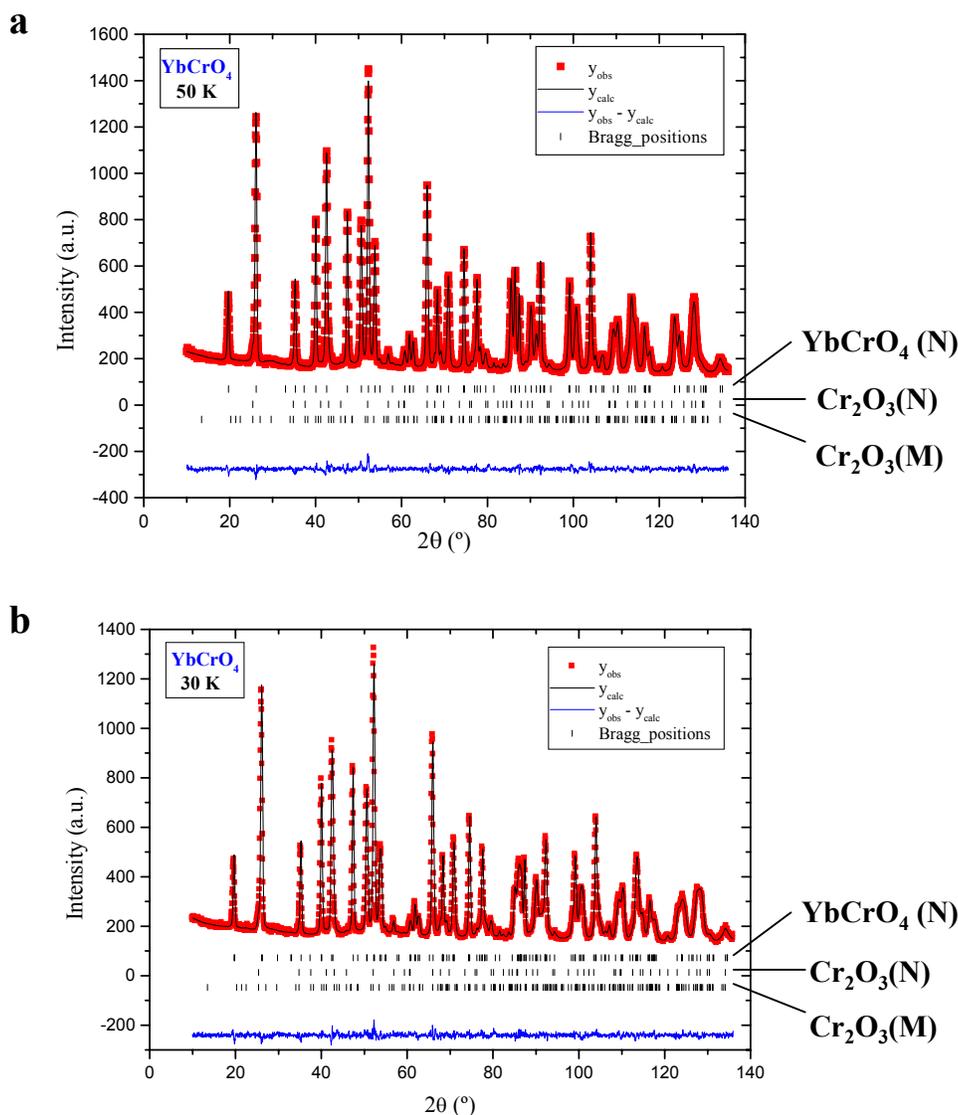


Figura 8.1. Diagrama de difracción de neutrones del YbCrO₄ a las temperaturas de (a) 50 K y (b) 30 K. Se incluye la contribución nuclear (N) debida al YbCrO₄, así como la contribución nuclear (N) y magnética (M) correspondiente al $\approx 4\%$ Cr₂O₃ presente en la muestra.

Los resultados obtenidos del refinamiento de estos datos a diferentes temperaturas confirman la estructura tipo zircón para el óxido entre temperatura ambiente y 50 K. Sin embargo, a la temperatura de 30 K aparece un ensanchamiento en determinados máximos de difracción con respecto a la anchura observada a temperatura más alta. Al igual que en alguno de los casos descritos con anterioridad en esta memoria, en el análisis de los datos a 30 K se hace necesario introducir una distorsión estructural correspondiente a una simetría ortorrómbica de baja temperatura. En el YbCrO₄, la distorsión estructural tiene lugar a lo largo de las direcciones [100] y [010] de la celda unidad tetragonal, lo que conduce al grupo espacial Imma. Este tipo de distorsión ha sido observado previamente en los compuestos DyVO₄ y DyAsO₄ [9, 10], por lo que el YbCrO₄ constituye el primer ejemplo conocido hasta el momento de un compuesto con estequiometría YbXO₄ que presenta esta transición estructural. La Tabla 8.1 recoge los valores experimentales de los parámetros reticulares, de las posiciones de los átomos de oxígeno, así como las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [YbO₈]¹³⁻ obtenidos en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones a las temperaturas de 2, 30 y 50 K. Hay que mencionar que no se ha observado una diferencia significativa entre los diagramas de difracción a 30 y 2 K. No obstante, como se comentará en el apartado siguiente, el YbCrO₄ presenta una temperatura de orden magnético de 25 K, por lo que la distorsión estructural tiene lugar principalmente en el estado paramagnético. Además, no se ha observado sorprendentemente la aparición de intensidad adicional de origen magnético en el diagrama de difracción a 2 K, con respecto al correspondiente a 30 K. De esta forma, en el análisis de los datos a 2 K únicamente se ha incluido la fase ortorrómbica del YbCrO₄, junto con la contribución nuclear y magnética del Cr₂O₃.

La celda unidad correspondiente a la simetría ortorrómbica de baja temperatura se encuentra definida mediante los parámetros reticulares: $a_o = a_t + \frac{\Delta}{2}$, $b_o = a_t - \frac{\Delta}{2}$, $c_o = c_t$, en donde los parámetros “a_o”, “b_o” y “c_o” corresponden a la fase ortorrómbica de baja temperatura, mientras que “a_t” y “c_t” son los parámetros de la fase tetragonal de alta temperatura. El coeficiente “Δ” constituye un índice de la distorsión ortorrómbica, y a la temperatura de 2 K presenta un valor de $\Delta = 0.0534(1)$ Å. Esto indica que la celda unidad ortorrómbica presenta un volumen similar al de la celda tetragonal. De hecho, en la fase de baja temperatura se tienen igualmente cuatro pesos fórmula por celda unidad. Dentro del grupo espacial Imma, tanto los

iones R³⁺ como los Cr⁵⁺ ocupan la posición cristalográfica 4e (0, $\frac{1}{4}$, z), Sin embargo, se tienen valores diferentes para la coordenada “z”: $\frac{7}{8}$ (R³⁺) y $\frac{3}{8}$ (Cr⁵⁺). Por otro lado, los átomos de oxígeno ocupan dos posiciones cristalográficas diferentes de multiplicidad ocho: 8i (x, $\frac{1}{4}$, z) y 8h (0, y, z). Los valores experimentales obtenidos en los refinamientos para las coordenadas de ambos tipos de oxígenos se recogen igualmente en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Valores experimentales de los parámetros reticulares, de las posiciones de los átomos de oxígeno (x,y,z), así como las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación [CrO₄]³⁻ y [YbO₈]¹³⁻ obtenidos de los refinamientos a diferentes temperaturas.

T/K	a/Å	b/Å	c/Å	(x,y,z)	d(Cr-O)/ Å	O-Cr-O(°)	d(R-O)/ Å	O-R-O(°)
50	7.0429(3)	7.0429(3)	6.1954(3)	(0,0.4352(2),0.1992(3))	1.699(2)	114.3(1) 100.3(2)	2.264(2) 2.395(1)	156.58(1) 92.36(2) 66.00(4) 134.70(1)
30	7.0210(2)	7.0661(2)	6.1942(1)	(0.3142(3),1/4,0.9489(3)) (0, 0.4342(3), 0.1999(3))	1.701(2) 1.694(2)	114.2(2) 100.2(2)	2.253(2) 2.279(2) 2.394(2)	156.5(1) 92.37(9) 65.78(9) 66.01(9) 134.8(1)
2	7.0189(1)	7.0723(1)	6.1933(1)	(0.3143(3),1/4,0.9491(3)) (0, 0.4342(2), 0.1999(3))	1.699(2) 1.695(2)	114.2(2) 100.2(2)	2.253(2) 2.280(2) 2.397(2)	156.5(1) 92.37(8) 65.83(9) 66.00(9) 134.7(1)

La Figura 8.2 muestra los desplazamientos atómicos debidos a la distorsión estructural, obtenidos por comparación de las distancias y ángulos de enlace de los dos poliedros de coordinación a las temperaturas de 2 y 50 K. Los dos tipos diferentes de átomos de oxígenos corresponden a los átomos O5-O6 y O9-O10 que forman el tetraedro de cromo, respectivamente. Este tetraedro a su vez presenta dos valores ligeramente diferentes de la distancia de enlace Cr-O con respecto a las distancias obtenidas en la simetría tetragonal de alta temperatura, aunque no se observan cambios significativos en los ángulos de enlace O-Cr-O. Por otro lado, el poliedro de coordinación [YbO₈]¹³⁻ manifiesta una distorsión tanto en distancias como en ángulos de enlace: el tetraedro O1-O2-O3-O4 posee tres distancias de enlace Cr-O en lugar de dos como correspondía a la simetría tetragonal de alta temperatura, mientras que el formado por los átomos

O5-O6-O9-O10 da lugar a una distorsión en sus ángulos de enlace. Como consecuencia de esta distorsión ortorrómbica, la simetría resultante de ambos poliedros de coordinación puede ser descrita mediante el grupo puntual C_{2v} . También ha que destacar el hecho que las cadenas formadas por los poliedros $[\text{CrO}_4]^{3-}$ y $[\text{YbO}_8]^{13-}$ alternados a lo largo del eje c cristalográfico, se alejan en la dirección b y se acercan a lo largo del eje a de la estructura ortorrómbica.

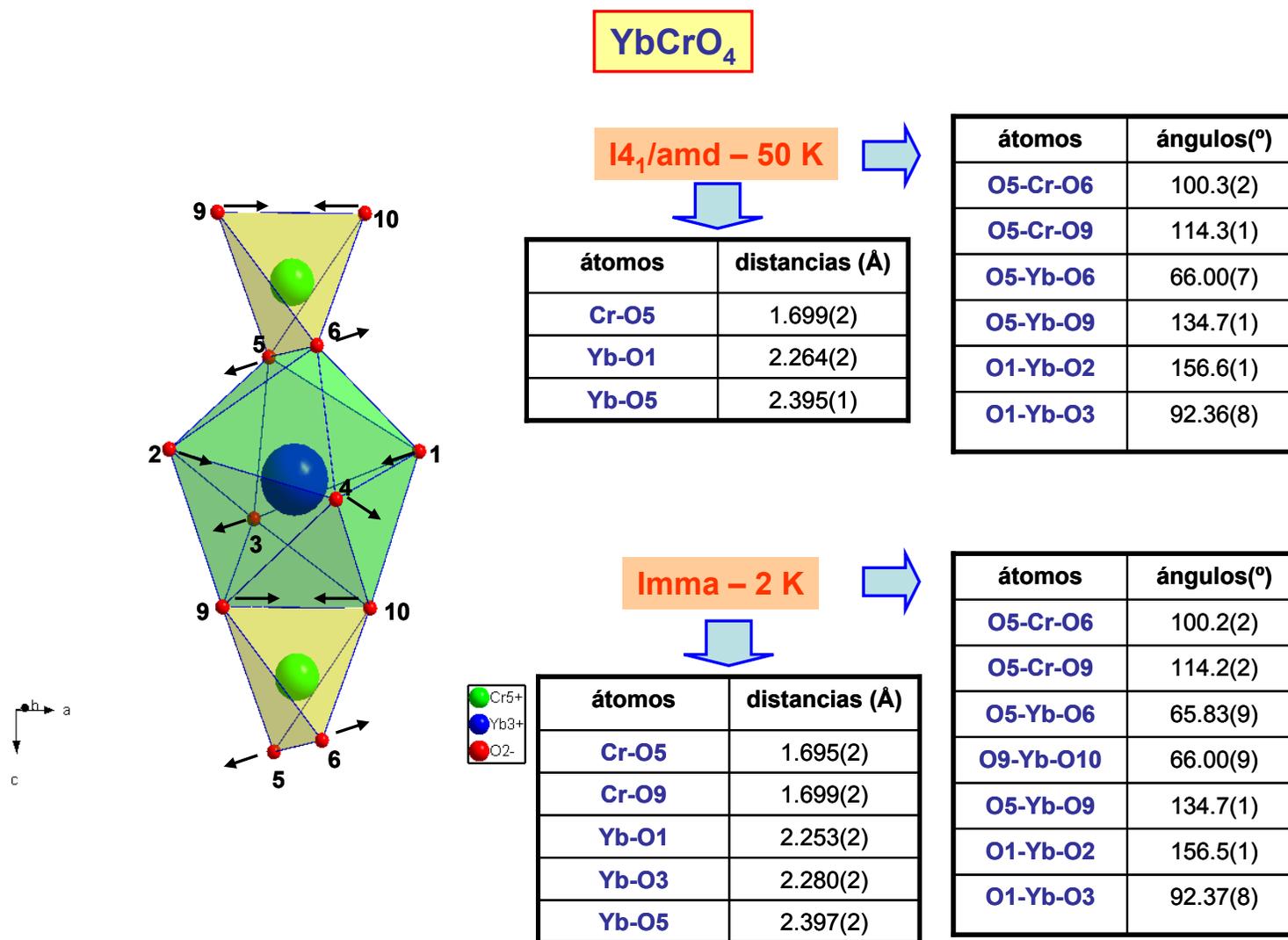


Figura 8.2. Desplazamientos atómicos debidos a la distorsión estructural, obtenidos por comparación de las distancias y ángulos de enlace de los dos poliedros de coordinación a las temperaturas de 2 y 50 K..

8.3.2. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

Se ha medido la susceptibilidad magnética del YbCrO₄ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 K y 300 K en presencia de un campo magnético aplicado de 2 mT, durante los procesos de enfriamiento en ausencia o presencia de dicho campo externo (Zero-Field Cooling “ZFC” o Field-Cooling “FC”, respectivamente). Los resultados obtenidos entre 2 y 40 K se muestran en la Figura 8.3. Se observa una clara diferencia entre ambos procesos a temperaturas inferiores a 25 K. Además, el rápido aumento de la susceptibilidad al disminuir la temperatura durante el enfriamiento con campo constituye una clara indicación de la congelación o “quenching” de una componente ferro- o ferrimagnética. El valor de la temperatura de orden magnético de $T_C = 25$ K se encuentra en buen acuerdo con el valor descrito previamente en la bibliografía [1].

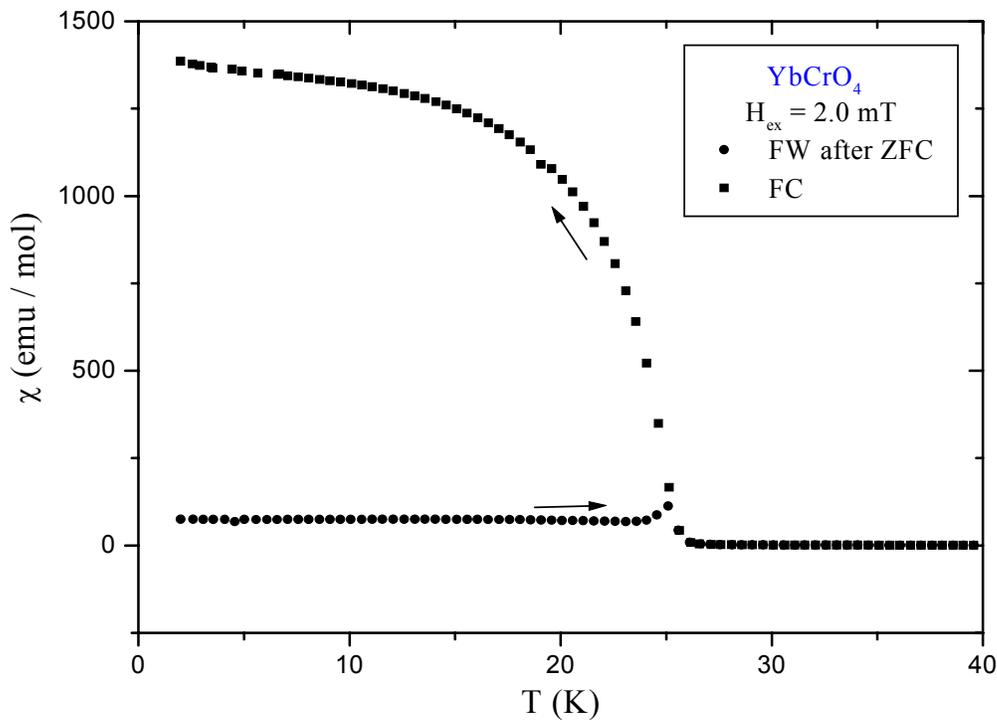


Figura 8.3. Variación de la susceptibilidad magnética del YbCrO₄ con la temperatura entre 2 y 40 K, durante los procesos de enfriamiento con campo (“FC”) y de calentamiento con campo después de un enfriamiento en ausencia de campo (“FW después de ZFC”), para un campo externo de 2.0 mT.

La inversa de la susceptibilidad ($1/\chi$) en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2-300 K en presencia de un campo magnético de 0.1 T se muestra en la Figura 8.4. Se observa un comportamiento descrito por una ley de Curie-Weiss entre 300 y 100 K, con un valor de la temperatura de Curie de $\theta_{CW} = -37$ K y un momento efectivo de $\mu_{\text{eff}} = 4.83 \mu_B$ por fórmula unidad. Este valor del momento efectivo es el esperado para una señal debida tanto al ión Yb^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 4.54 \mu_B$) como al Cr^{5+} , cuya configuración electrónica d^1 conduce a un spin $S = 1/2$ y a un momento efectivo de $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$.

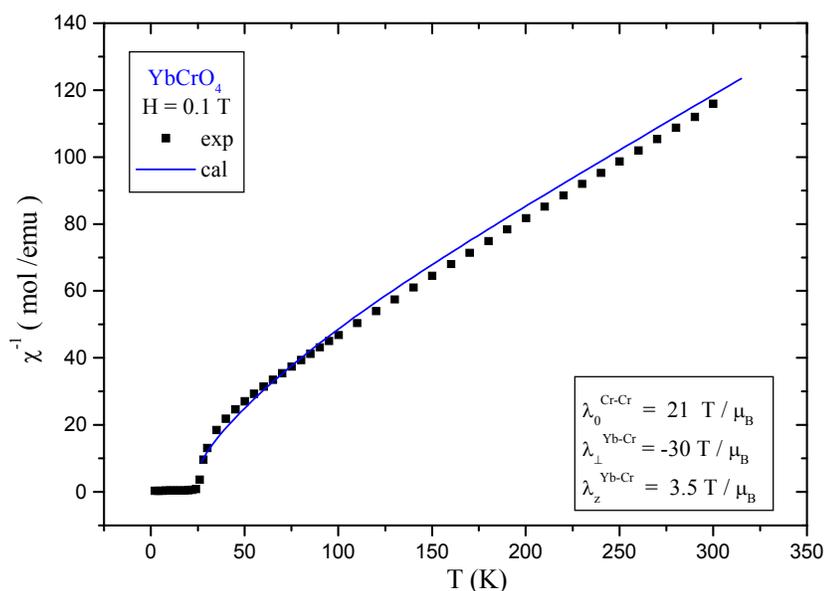


Figura 8.4. Dependencia de la inversa de la susceptibilidad magnética del YbCrO₄ con la temperatura, para un campo aplicado de 0.1 T. La línea continua corresponde a los valores calculados a partir del modelo del campo molecular descrito en el texto (ver sección 8.4).

Igualmente, se ha medido la magnetización en función del campo magnético externo a diferentes temperaturas. En la Figura 8.5 se muestran los datos obtenidos a 20 y 35 K en presencia de campos magnéticos inferiores a 1 T. Mientras que la magnetización varía de forma lineal con el campo a 35 K, aparece un ciclo de histéresis a 20 K. Esta diferencia confirma el valor de la temperatura de orden previamente determinado, así como la presencia de interacciones ferro o ferrimagnéticas en el YbCrO₄.

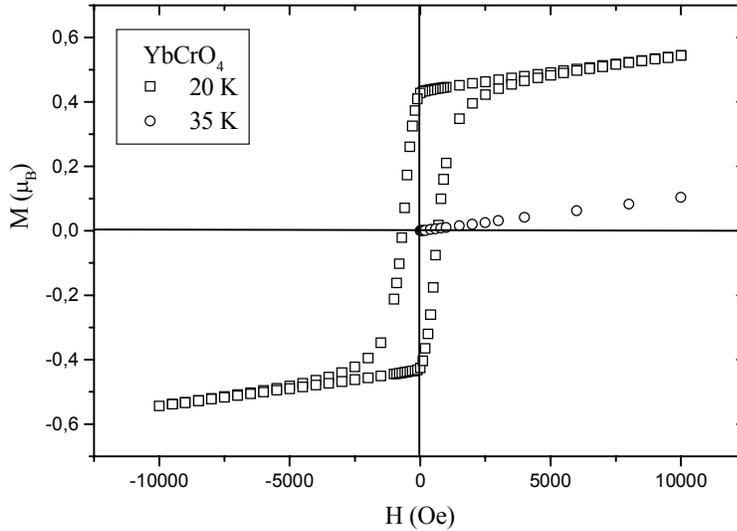


Figura 8.5. Variación de la magnetización del YbCrO₄ con el campo magnético externo a 20 y 35 K.

8.3.3. Resultados de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC)

Los experimentos han sido realizados en el intervalo de temperaturas comprendido entre 78-770 K. Las dos subredes catiónicas en ese intervalo de temperaturas se encuentran en estado paramagnético. Por lo tanto, no existe un campo magnético hiperfino neto en el núcleo de ¹⁷²Yb, y la principal perturbación de la función de correlación angular procede de la interacción hiperfina (de tipo cuadrupolar eléctrico) de la distribución de carga nuclear con el gradiente del campo eléctrico en el núcleo. En el caso de una simetría puntual de tipo axial, dicha interacción queda descrita mediante el siguiente hamiltoniano:

$$H_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] \quad (8.1)$$

en donde los diferentes parámetros tienen el significado descrito previamente en el Capítulo 2 de esta memoria. Esta interacción produce un cambio en el estado de polarización del núcleo durante el tiempo en el que se encuentra en el estado excitado de la cascada. Por consiguiente, la información relativa al gradiente del campo eléctrico en el núcleo se encuentra contenida en los factores de perturbación “G_k(t)”.

La Figura 8.6 muestra el número de cuentas normalizado “R(t)” en función del tiempo a la temperatura de 298 y 533 K, correspondientes al segundo fotón gamma emitido de la cascada, para una posición fija de su detector con respecto al detector del primer fotón. El tiempo cero corresponde al momento exacto en el que se ha detectado el primer fotón. Los datos experimentales han sido analizados según una interacción cuadrupolar estática, debido al carácter oscilatorio de la señal medida. Como resultado el proceso de ajuste, se han obtenido los valores experimentales de la frecuencia cuadrupolar “ ν_Q ” (contenida en los factores de perturbación) en función de la temperatura. Esta frecuencia se encuentra directamente relacionada con la componente principal del gradiente de campo eléctrico en el núcleo “ V_{zz} ”, de acuerdo con la expresión [11]:

$$\nu_Q = \frac{|eQV_{zz}|}{h} \quad (8.2)$$

A temperaturas inferiores a 78 K, los valores relativamente elevados de la frecuencia cuadrupolar comparados con la resolución temporal del equipo han impedido la determinación de “ ν_Q ” por debajo de dicha temperatura. Todos los espectros PAC han sido analizados mediante una sola componente, de acuerdo con una única posición cristalográfica para los iones Yb³⁺ en la estructura tipo zircón. Debido a la simetría puntual de tipo axial, el parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico en el núcleo fue mantenido constante e igual a cero ($\eta=0$). Por otra parte, no se ha observado distribución de frecuencias cuadrupolares en ninguno de los espectros. Dicha distribución podría haberse debido a defectos intrínsecos de la muestra o causados por la irradiación previa con el haz de protones.

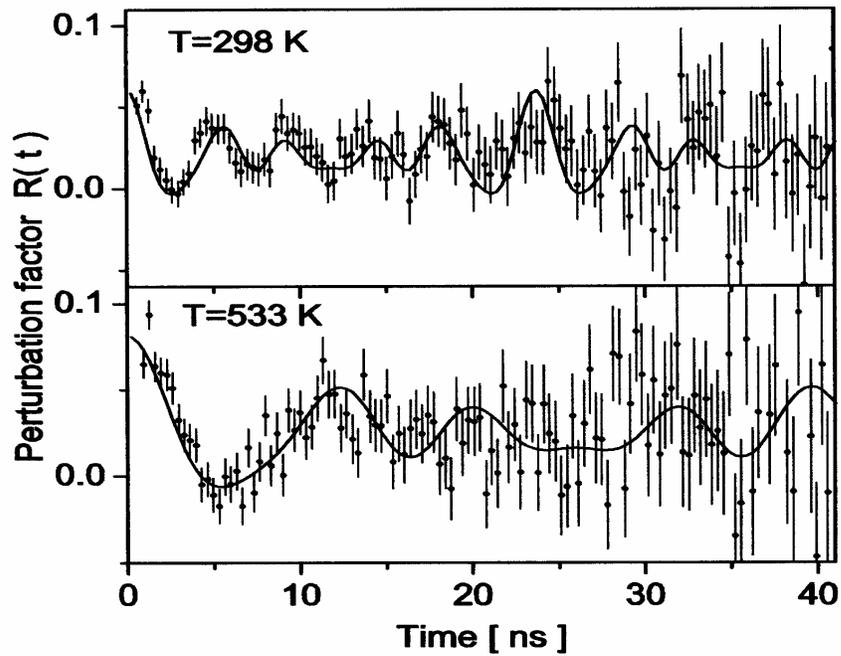


Figura 8.6. Espectros PAC para la cascada de 91-1095 keV del ^{170}Yb en el YbCrO_4 a 298 y 533 K.

La Figura 8.7 presenta la dependencia de la componente “ V_{zz} ” del gradiente de campo eléctrico con la temperatura, obtenida mediante la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas del isótopo ^{172}Yb a temperaturas superiores a 78 K, junto con el valor deducido a partir de experimentos de Espectroscopia Mössbauer de ^{170}Yb a 30 K (ver sección siguiente). La técnica PAC proporciona únicamente el valor absoluto de “ V_{zz} ”. Sin embargo, la Espectroscopia Mössbauer permite determinar el signo de la interacción cuadrupolar. Debido al signo negativo obtenido a 30 K, se han tomado valores negativos para los datos derivados de las medidas PAC, ya que los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas deben encontrarse en buen acuerdo. La dependencia observada de “ V_{zz} ” con la temperatura muestra una rápida variación desde 30 K hasta temperatura ambiente. A temperaturas superiores, aparece una tendencia a la saturación.

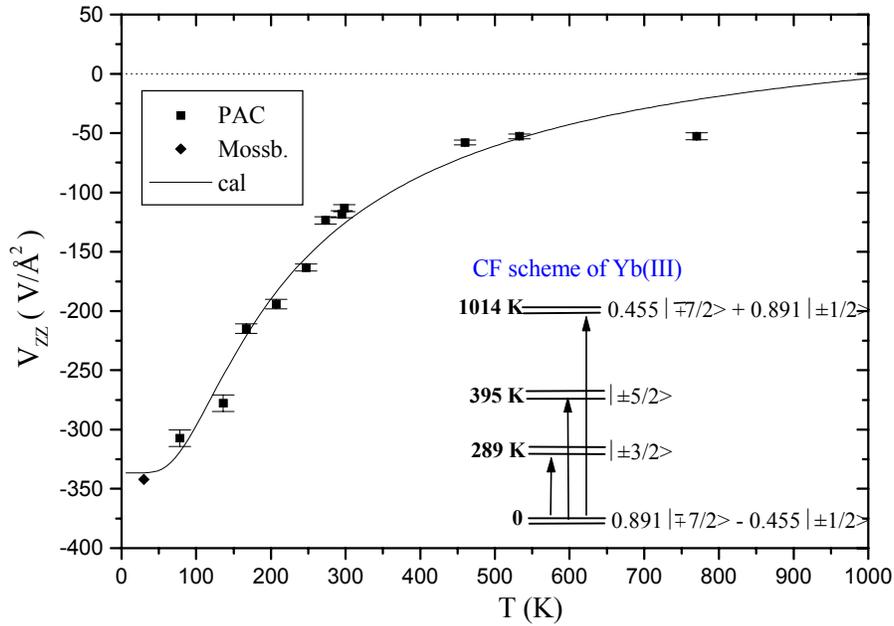


Figura 8.7. Dependencia de la componente principal del gradiente de campo eléctrico “ V_{zz} ” en el YbCrO₄ con la temperatura, obtenida mediante la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas del isótopo ¹⁷²Yb. El símbolo “♦” representa el resultado deducido a partir de la Espectroscopia Mössbauer de ¹⁷⁰Yb a 30 K. La línea continua corresponde al ajuste con los parámetros del campo del cristal dados en la ecuación (8.7). El recuadro muestra el diagrama resultante de niveles de energía del campo del cristal del ión Yb³⁺ en el YbCrO₄.

Tal y como se describió en el Capítulo 3 de esta memoria, el gradiente de campo eléctrico en el núcleo se compone de dos contribuciones: una independiente de la temperatura debida a las cargas de la red que rodean al ión Yb³⁺ (V_{zz}^{red}), y otra contribución que depende de la temperatura y procede de la nube 4f asociada al mencionado ión (V_{zz}^{4f}). Esta última se encuentra distorsionada por los efectos del campo del cristal. Ambas contribuciones se encuentran englobadas en la siguiente expresión, relativa a la componente principal del gradiente de campo eléctrico:

$$V_{zz} = V_{zz}^{red} + \langle V_{zz}^{4f} \rangle_T \quad (8.3)$$

en donde “ $\langle \dots \rangle_T$ ” se refiere al promedio en función de la temperatura sobre todos los niveles de energía originados por los efectos del campo del cristal sobre el estado fundamental del ión libre ${}^2F_{7/2}$. El primer multiplete excitado ${}^2F_{5/2}$ se encuentra separado por una energía de ≈ 14500 K del mencionado multiplete fundamental, por lo que los efectos del campo del cristal pueden estudiarse a partir del método de los Operadores Equivalentes desarrollado por K. W. H. Stevens [12], ver Capítulo 3 de esta memoria. El ión Yb^{3+} en la estructura tipo zircón del YbCrO_4 se encuentra coordinado a ocho átomos de oxígeno, dando lugar a una simetría local tetragonal (grupo puntual: D_{2d}). En esta simetría, el hamiltoniano del campo del cristal se reduce a:

$$H_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (8.4)$$

Por lo tanto, únicamente se requiere la determinación de cinco parámetros del campo del cristal (B_n^m) para dar cuenta del desdoblamiento del multiplete “J” fundamental del ión Yb^{3+} en el YbCrO_4 . La interacción del campo del cristal de simetría tetragonal disminuye la degeneración del multiplete ${}^2F_{7/2}$, dando lugar a cuatro dobletes Kramers degenerados. Los estados conjugados Kramers de cada doblete son combinaciones lineales de las funciones de onda del ión libre, de acuerdo con:

$$|\Psi\rangle = \sum_m C_m \left| \frac{7}{2}; m \right\rangle \quad (8.5)$$

$$|\Psi'\rangle = \sum_m (-1)^{\frac{7}{2}-m} C_m^* \left| \frac{7}{2}; -m \right\rangle \quad (8.6)$$

La dependencia de la interacción cuadrupolar obtenida experimentalmente con la temperatura ha servido para determinar los niveles de energía del campo del cristal generados a partir del multiplete fundamental; es decir, se han calculado tanto los vectores propios (C_m) de cada doblete Kramers como la separación energética entre ellos. El valor de “ V_{zz}^{4f} ” saturado resulta ser mucho más elevado que el que presenta “ V_{zz}^{red} ”. Por lo tanto, a la menor temperatura

de medida, el gradiente de campo eléctrico en el núcleo se encuentra dominado por el correspondiente al doblete Kramers fundamental. A temperaturas superiores, los dobletes restantes empiezan presentar una población significativa y, por consiguiente, la distribución de carga eléctrica resultante contribuye al gradiente de campo eléctrico en el núcleo, de acuerdo con la distribución de Boltzmann. Únicamente en el límite de alta temperatura, en el cual los niveles del campo del cristal se encuentran igualmente poblados y en consecuencia la contribución de la nube 4f desaparece, la contribución de la red es dominante. En principio, tanto los parámetros del campo del cristal (B_n^m) como la contribución de la red (V_{zz}^{red}) pueden ser simultáneamente determinados mediante el ajuste de la variación con la temperatura de la componente principal del gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Debido a que no se encuentran disponibles en la bibliografía los valores de los parámetros del campo del cristal para ninguno de los cromatos de tierras raras RCrO₄, se han utilizado los parámetros correspondientes al ión Yb³⁺ en el compuesto isoestructural TmVO₄ [13], como valores iniciales para el análisis en el caso del YbCrO₄. Se obtienen ajustes aceptables cuando la contribución de la red (V_{zz}^{red}) se fija a un valor entre 0 y 100 V/Å², mientras que se dejan libres los cinco parámetros del campo del cristal. Los cálculos realizados indican que el nivel excitado de mayor energía se aleja en gran medida del fundamental al aumentar V_{zz}^{red} . Sin embargo, un valor de la energía superior a 1000 K para el mencionado estado excitado no resulta compatible con la pendiente observada de la variación de la inversa de la susceptibilidad con la temperatura. Por esta razón, se eligió un valor de $V_{zz}^{red} = 60$ V/Å, el cual da lugar a un esquema de niveles de energía del campo del cristal y a un ajuste a los datos experimentales aceptable. La curva resultante de la variación de “ V_{zz} ” con la temperatura, que aparece en la Figura 8.7 como una línea continua, se encuentra en buen acuerdo con los datos experimentales. Los valores de los cinco parámetros del campo del cristal así obtenidos han sido los siguientes:

$$B_2^0 = -12.0 \text{ K}, B_4^0 = 0.147 \text{ K}, B_4^4 = 1.83 \text{ K}, B_6^0 = -1.9 \cdot 10^{-2} \text{ K}, B_6^4 = 0.264 \text{ K} \quad (8.7)$$

Los estados excitados se encuentran situados a energías de 289, 395 y 1014 K, respectivamente. A su vez, las funciones de onda determinadas para el estado fundamental son:

$$|\psi\rangle = 0.891 |7/2\rangle - 0.455 |-1/2\rangle \quad (8.8)$$

y su correspondiente función de Kramers conjugada. El primer estado excitado es un doblete $|\pm 3/2\rangle$ puro. El examen de las propiedades cuadrupolares y magnéticas de dicho estado fundamental se detallará en la próxima sección de este Capítulo. Se ha de enfatizar que el valor elegido para la contribución de la red resulta similar al obtenido previamente mediante experimentos de Espectroscopia Mössbauer del isótopo ¹⁵⁵Gd en el compuesto isoestructural GdCrO₄: $V_{zz}^{red} = 32(3) \text{ V/\AA}^2$ (ver Capítulo 6 de esta memoria). Como ya se ha explicado previamente, la contribución 4f al gradiente de campo eléctrico desaparece en los compuestos de gadolinio, debido a la forma esférica de la nube electrónica 4f asociada al estado fundamental ²S_{7/2} del ión Gd³⁺. Debido a este hecho, el valor medido experimentalmente para “ V_{zz} ” solamente es atribuible pues a las cargas de la red.

8.3.4. Resultados de Espectroscopia Mössbauer de ¹⁷⁰Yb

Los experimentos de Espectroscopia Mössbauer en el YbCrO₄ se han realizado entre 30 y 4.2 K. Los espectros obtenidos han sido analizados a todas las temperaturas teniendo en cuenta una única posición cristalográfica para el ión Yb³⁺, tal y como corresponde a la estructura tipo zircón. Entre 25 y 30 K, sólo se encuentra presente una interacción cuadrupolar eléctrica (ecuación 8.1), con una constante de acoplamiento cuadrupolar de $\alpha_Q = 3.65(1) \text{ mm/s}$. A temperaturas inferiores a 25 K, aparece además una interacción hiperfina de origen magnético. Esta interacción se encuentra en buen acuerdo con la aparición de orden magnético a la temperatura de $T_C = 25 \text{ K}$, como se determinó previamente a través de medidas de susceptibilidad magnética y magnetización. La Figura 8.8 representa el espectro Mössbauer de ¹⁷⁰Yb a la temperatura de 4.2 K. El proceso de ajuste de dicho espectro ha permitido determinar la magnitud del campo hiperfino \mathbf{H}_{hf} , así como su ángulo “ θ ” con respecto al eje principal OZ del tensor correspondiente al gradiente del campo eléctrico. Dicho eje principal coincide con el eje **c** cristalográfico, a lo largo del cual se sitúa el eje cuaternario de simetría. Se ha encontrado un valor de $H_{hf} = 58(5) \text{ T}$, que implica un valor de $m_0 = 0.57 \mu_B$ para el momento espontáneo del la subred de Yb³⁺ (para el ¹⁷⁰Yb(III), la constante hiperfina magnética equivale a $\approx 102 \text{ T}/\mu_B$). Además, el ángulo que el campo hiperfino, y por lo tanto también el momento espontáneo, forma

con el eje c se encuentra próximo a 90° . También ha sido necesario introducir un pequeño valor del parámetro de asimetría ($\eta \approx 0.08$) en la interacción hiperfina de tipo cuadrupolar, para poder reproducir el desdoblamiento observado de la línea central del espectro a 4.2 K. Este hecho coincide con la pequeña distorsión ortorrómbica observada a temperaturas inferiores a 30 K mediante experimentos de difracción de neutrones de alta resolución en el YbCrO₄, tal y como se describe en el apartado 8.3.1 de este Capítulo. Debido a que esta pequeña distorsión estructural tiene lugar a muy bajas temperaturas, no ha sido tomada en cuenta en el análisis del campo del cristal de los datos a temperaturas superiores a 30 K.

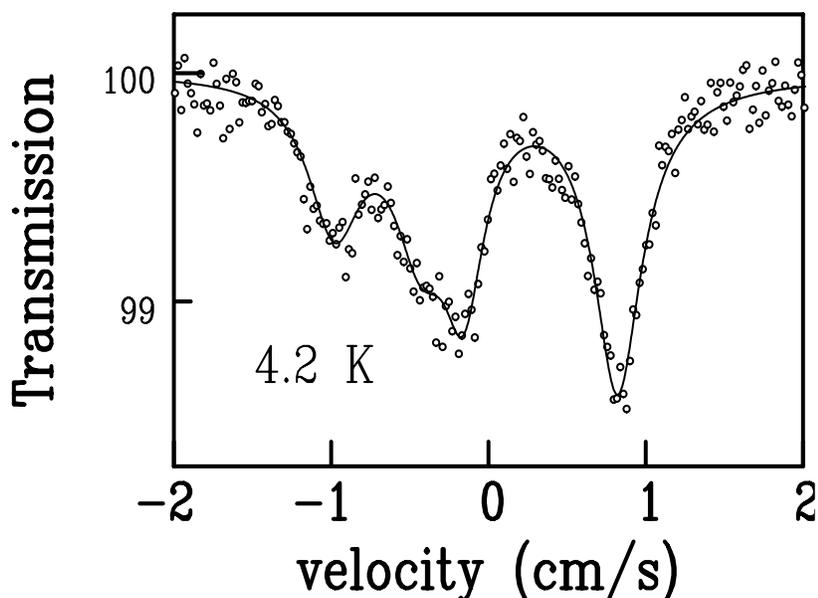


Figura 8.8. Espectro Mössbauer de absorción del ^{170}Yb en el YbCrO₄ a 4.2 K.

Los parámetros derivados de los datos en el estado magnético ordenado permiten obtener información acerca de la función de onda del doblete fundamental del campo del cristal. Dicha función se encuentra próxima a la correspondiente al estado paramagnético, si la mezcla con los estados excitados causada por el campo de intercambio es pequeña. El doblete del estado fundamental se encuentra descrito por un spin efectivo $S = 1/2$ y un tensor g espectroscópico el cual, en simetría axial, presenta dos componentes (g_z and g_\perp). Estas componentes dependen de los vectores propios correspondientes a los estados Kramers conjugados, generados a partir de los efectos del campo del cristal:

$$g_z = 2 g_J |\langle \psi | J_z | \psi \rangle| \quad (8.9)$$

$$g_{\perp} = 2 g_J |\langle \psi | J_x | \psi' \rangle| \quad (8.10)$$

El momento espontáneo perpendicular al eje **c** es: $m_0 = \frac{1}{2} g_{\perp} \mu_B$. Su valor medido experimentalmente conduce a: $g_{\perp} \approx 1.1$. Por otro lado, la contribución 4f a la componente principal del gradiente de campo eléctrico “ V_{zz}^{4f} ” (o, en su lugar, la constante de acoplamiento cuadrupolar $\alpha_Q^{4f} = eQV_{zz}^{4f}/8$), debida al doblete fundamental, puede ser expresada como:

$$\alpha_Q = B_Q \langle \psi | 3J_z^2 - J(J+1) | \psi \rangle \quad (8.11)$$

en donde la constante hiperfina es $B_Q = 0.276$ mm/s para el ¹⁷⁰Yb(III). A la temperatura de 2 K, el valor experimental de la constante de acoplamiento cuadrupolar ($\alpha_Q = 3.65$ mm/s) puede ser atribuido únicamente a la nube 4f, debido a que es posible despreciar la contribución mucho más débil de la red (V_{zz}^{red}). Los valores medidos experimentalmente de “ g_{\perp} ” y “ α_Q ” permiten determinar la función de onda del estado fundamental. La Figura 8.9 ilustra la dependencia de “ g_z ”, “ g_{\perp} ” y “ α_Q ” con el valor absoluto del coeficiente “a”, para las dos posibles funciones de onda del ión Yb³⁺ en una simetría local tetragonal: “a |5/2> + b |-3/2>” o “a |7/2> + b |-1/2>”, en donde “|m>” representa a “|J=7/2; J_z = m>”. Únicamente el segundo tipo de función de onda permite reproducir con éxito los resultados experimentales de “ g_{\perp} ” y “ α_Q ”, para un valor de $|a| \approx 0.89$. Este valor se encuentra muy próximo al obtenido a partir del análisis del campo del cristal de “ $V_{zz}(T)$ ”, ver ecuación 8.8. Sin embargo, la función de onda completa, con los signos correctos de “a” y “b” (a>0 y b<0), sólo puede ser obtenida mediante el análisis del campo del cristal. Por lo tanto, el análisis del campo del cristal en la zona paramagnética y los datos de Espectroscopia Mössbauer en la fase magnéticamente ordenada muestran una buena coherencia con respecto a la función de onda del estado fundamental del ión Yb³⁺. Dicha función de onda, recogida en la ecuación 8.8, da lugar a un valor para la componente longitudinal del tensor g de: $g_z \approx 6.1$. De este modo, el tensor g en el YbCrO₄ es fuertemente anisotrópico, y presenta valores similares a los recogidos en la bibliografía para el ión Yb³⁺ en el YbVO₄: $g_z = 6.46$ y $g_{\perp} = 0.77$ [13, 14], así como en el YVO₄: $g_z = 6.08$ y $g_{\perp} = 0.85$ [15]. Una conclusión extremadamente

interesante que se puede extraer de los datos anteriores es la siguiente: aunque el eje de fácil imanación para el ión Yb³⁺ corresponde al eje **c** ($g_{\perp}/g_z \approx 0.18$), su momento espontáneo a temperaturas inferiores a 25 K se encuentra situado en el plano (**a,b**) de difícil imanación. Por consiguiente, debe existir una segunda fuente de anisotropía, probablemente procedente de la interacción de intercambio. Esta anisotropía extra debe estar desempeñando el papel de contrarrestar la anisotropía del campo del cristal, e imponiendo el plano de difícil de imanación a los momentos espontáneos de la subred de Yb³⁺.

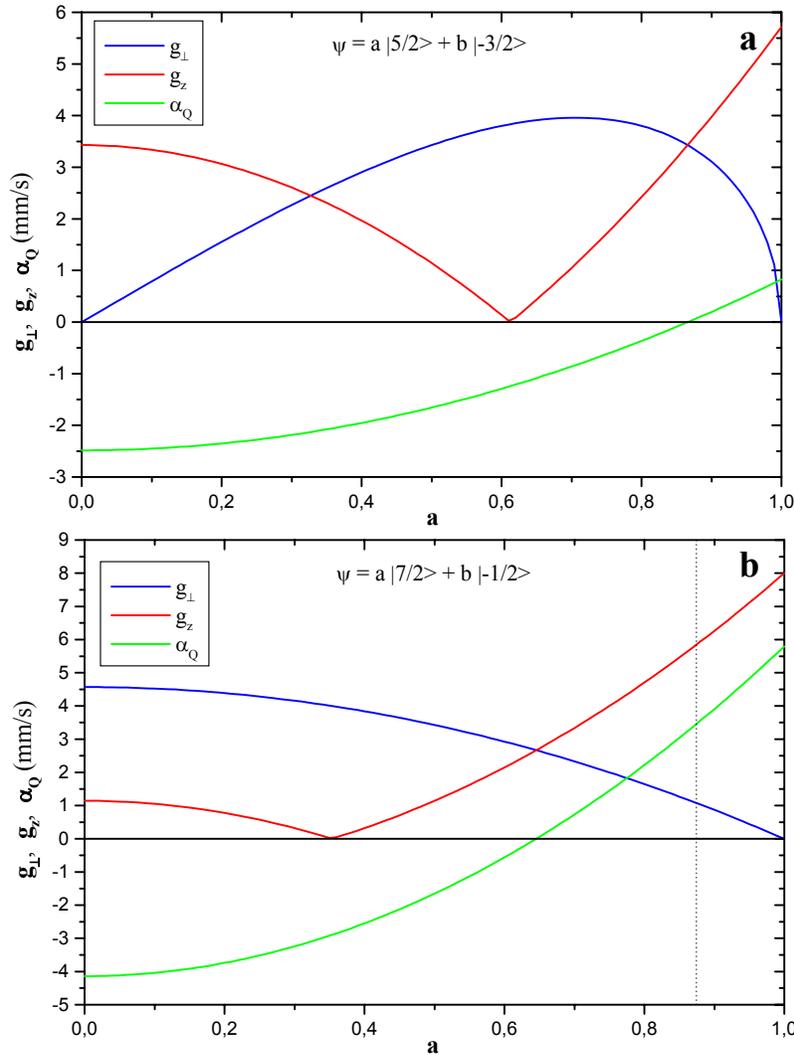


Figura 8.9. Dependencia de las componentes “ g_z ” y “ g_{\perp} ” del tensor g y de la constante de acoplamiento cuadrupolar (α_Q), con el coeficiente $|a|$ para las dos posibles funciones de onda del ión Yb³⁺ en simetría tetragonal: (a) $a |5/2\rangle + b |-3/2\rangle$, (b) $a |7/2\rangle + b |-1/2\rangle$. La línea de puntos en (b) indica el valor de $|a|$ para el cual es posible reproducir los valores experimentales de “ g_{\perp} ” y “ α_Q ”.

En la Figura 8.10 se presentan los espectros Mössbauer de ¹⁷⁰Yb en el YbCrO₄ a diferentes temperaturas por encima de 4.2 K. A las temperaturas más bajas, existe un campo magnético hiperfino en el núcleo de yterbio, simultáneamente con el gradiente de campo eléctrico que da lugar a la interacción cuadrupolar. Los espectros se encuentran menos resueltos al aumentar la temperatura. Por encima de 25 K, únicamente se aprecia una interacción cuadrupolar. Como se mencionó anteriormente, se requiere un pequeño valor de la asimetría para la interacción cuadrupolar con el fin de poder ajustar de forma satisfactoria los espectros obtenidos. Es necesario destacar también que el campo hiperfino permanece perpendicular al eje **c** cristalográfico en el estado ordenado, y su variación térmica sigue a la correspondiente a la magnetización de la subred de Yb³⁺. Este hecho permite obtener la variación de dicha magnetización usando el valor de la constante hiperfina 102 T/μ_B. Los valores deducidos para el momento del ión Yb³⁺ se muestran en la Figura 8.11. La incertidumbre aumenta de forma significativa al aproximarse a la temperatura de orden magnético, debido a la reducción de los campos hiperfinos al acercarse a T_C. La variación térmica del momento espontáneo del Yb³⁺ puede ser reproducida completamente mediante una ley de campo molecular con S=1/2 y T_C = 25 K. Esta última afirmación resulta algo sorprendente, ya que se esperaría una ley de campo molecular para el YbCrO₄ si es el intercambio Yb-Cr el dominante para establecer el orden magnético. El intercambio Yb-Yb es al menos un orden de magnitud más débil. Si predominara el intercambio Cr-Cr y si el ión Yb³⁺ es meramente polarizado por el campo molecular procedente de la subred de Cr⁵⁺, la variación térmica del momento del Yb³⁺ debería ser diferente: sería menos “redondeada” y disminuiría mucho más rápidamente con la temperatura. Por lo tanto, y considerando también los datos de susceptibilidad magnética, se puede concluir que intercambio antiferromagnético Yb-Cr resulta ser la interacción dominante en el YbCrO₄. El orden magnético es probablemente ferrimagnético, con los momentos localizados en el plano (**a,b**) perpendicular al eje **c** tetragonal.

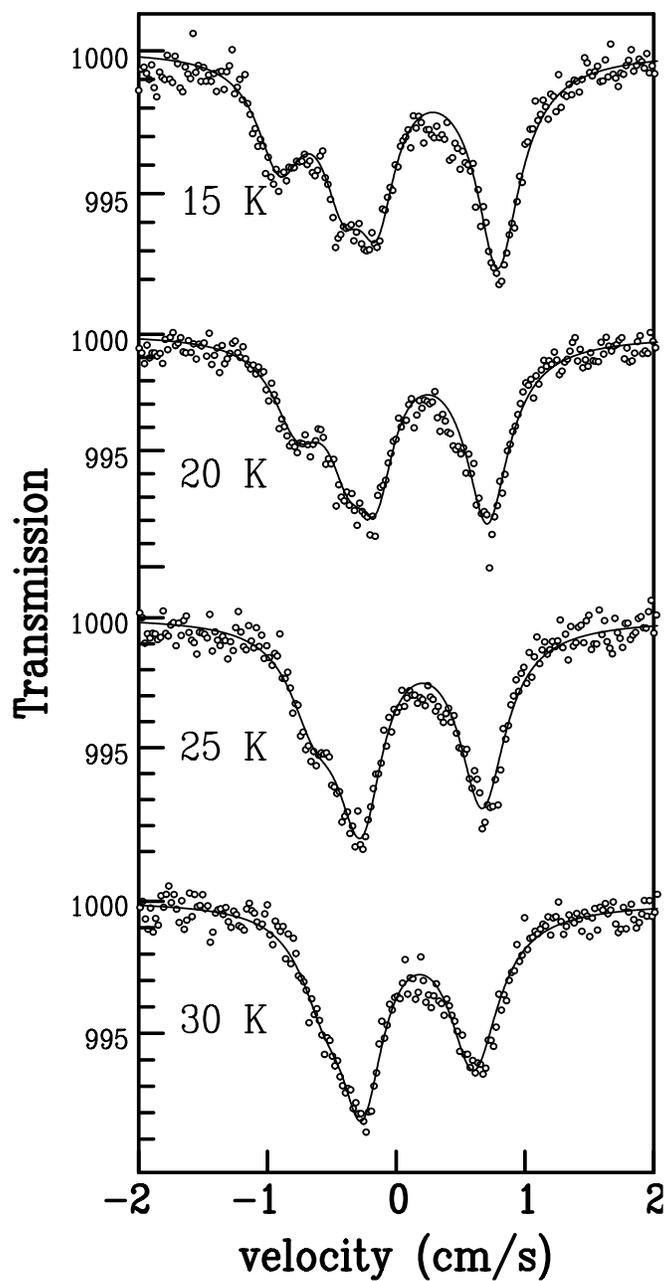


Figura 8.10. Espectros de absorción Mössbauer de ¹⁷⁰Yb en el YbCrO₄ a varias temperaturas seleccionadas por encima de 4.2 K.

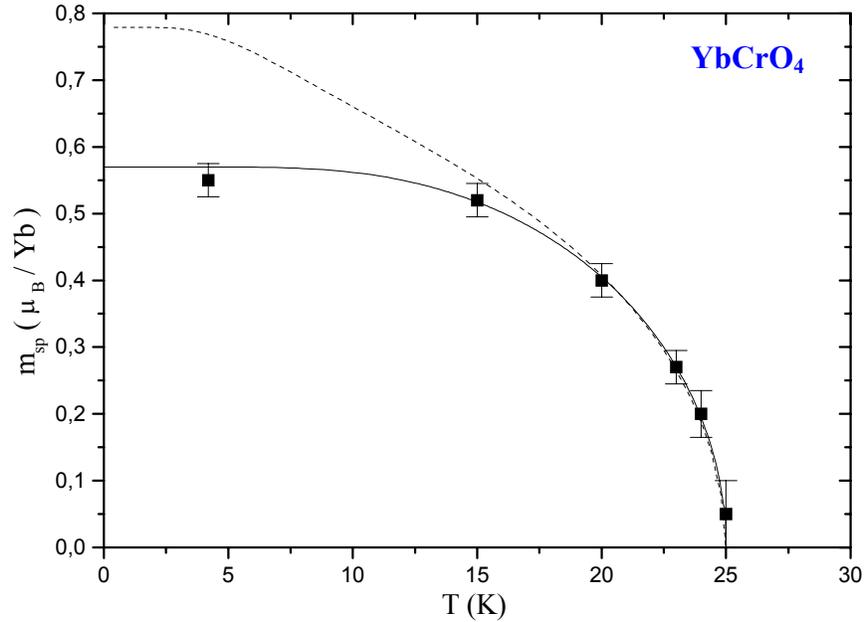


Figura 8.11. Variación térmica del momento espontáneo del Yb³⁺, obtenida a partir de los valores experimentales del campo magnético hiperfino. La línea continua corresponde a una ley de campo molecular para $S = 1/2$ y $T_C = 25$ K. La línea de puntos resulta de un cálculo auto-consistente, usando los parámetros del campo del cristal del Yb³⁺ y el modelo de campo molecular propuesto (ver sección 8.4).

8.3.5. Medidas de magnetización a temperatura constante

Con el objeto de obtener una mayor información acerca del estado magnéticamente ordenado del YbCrO₄, se han realizado además diversas medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, ver Figura 8.12. A 30 K, la magnetización varía de forma lineal con el campo aplicado, lo que confirma el estado paramagnético de la muestra a esta temperatura. En el estado ordenado (15 y 2 K), la magnetización no alcanza la saturación para un campo externo de 5 T. Los valores experimentales de la magnetización remanente (m_r) son de 0.43 y 0.40 μ_B a 2 y 15 K, respectivamente.

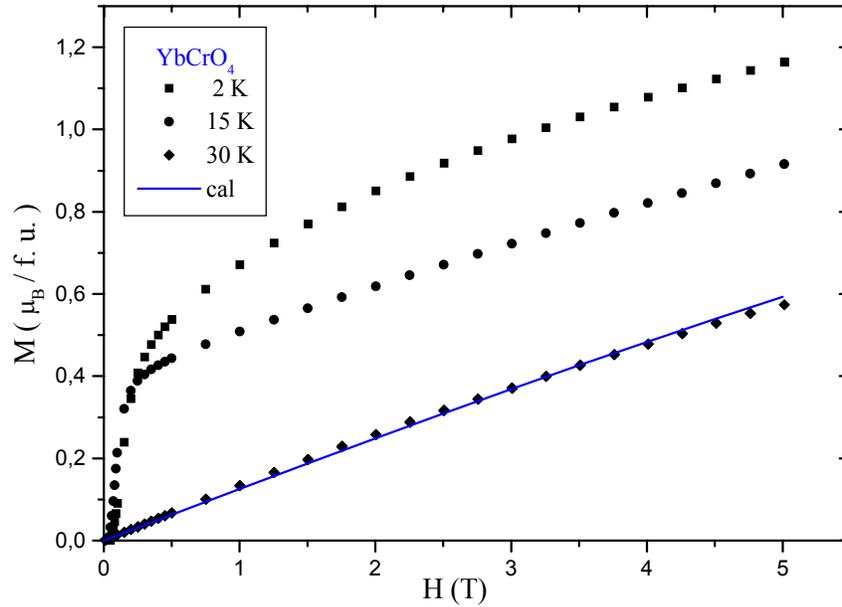


Figura 8.12. Variación de la magnetización del YbCrO₄ con el campo magnético aplicado, a las temperaturas de 2, 15 y 30 K. La línea continua a 30 K se ha calculado considerando el modelo de campo molecular propuesto.

El modelo de Stoner-Wohlfarth [16] constituye la base teórica para calcular la magnetización remanente de partículas ferromagnéticas para diferentes tipos de anisotropías. Los momentos magnéticos en el YbCrO₄ parecen encontrarse localizados en el plano basal y, por lo tanto, cada dominio magnético puede ser considerado como una partícula con anisotropía en el plano. Cuando se aplica un campo magnético, la configuración magnética de los momentos ordenados se aleja de su eje fácil y se inclina en la dirección del campo aplicado. Cuando desaparece dicho campo externo, la magnetización remanente para una distribución en el plano de direcciones fáciles de imanación se encuentra expresada mediante la siguiente ecuación:

$$m_r / m_0 = (n/4) \sin (\pi/n) \quad (8.12)$$

donde “ m_0 ” indica la magnetización a la saturación, y “ n ” el número de direcciones fáciles equivalentes distribuidas en el plano. El ángulo entre dos de estas direcciones cualquiera es $2\pi/n$. Si se supone un estado ferrimagnético, “ m_0 ” toma el valor de $0.43 \mu_B$. Este valor se deduce a

partir del momento a la saturación del ión Cr⁵⁺ de $2S = 1 \mu_B$ (si no existen efectos de covalencia en el enlace Cr-O), y del momento espontáneo del ión Yb³⁺ de $0.57 \mu_B$. Para $n = 4$ se obtiene un valor de $m_r = 0.30 \mu_B$, mientras que si “n” presenta un valor muy elevado entonces $m_r = 0.34 \mu_B$. Este último caso corresponde a un plano de fácil imanación. Comparativamente, si se supone una estructura ferromagnética a temperaturas inferiores a 25 K, se obtiene $m_0 = 1.57 \mu_B$ y $m_r = 1.23 \mu_B$ para un plano de fácil imanación. En consecuencia, el valor obtenido experimentalmente de la magnetización remanente ($0.43 \mu_B$) se encuentra mucho más próximo al calculado para una configuración ferrimagnética que el correspondiente a un orden ferromagnético.

La característica más sobresaliente de las propiedades magnéticas del YbCrO₄ en la fase ordenada es el hecho que el análisis del campo del cristal indica que el eje **c** corresponde al eje de fácil imanación para el ión Yb³⁺. Por el contrario, el análisis de los espectros Mössbauer revela que el momento espontáneo del Yb³⁺ se encuentra perpendicular al eje **c** a temperaturas inferiores a T_C. Este fenómeno puede ser atribuido a la anisotropía del intercambio Yb-Cr, ya que el ión Cr⁵⁺ puede ser considerado isotrópico desde el punto de vista magnético [17]. En el próximo apartado, se describe un modelo de campo molecular que considera un tensor anisotrópico de intercambio Yb-Cr, cuyos ejes principales se suponen iguales a los correspondientes al tensor *g*, es decir, el eje **c** y el plano (**a,b**).

8.4. Modelo de campo molecular con intercambio anisotrópico Yb-Cr

8.4.1. Desdoblamiento Zeeman de un doblete Kramers anisotrópico

Se estudia la interacción Zeeman dentro de un doblete Kramers que tiene asociado un tensor *g* anisotrópico. Los resultados obtenidos en dicho doblete “aislado” resultan ser útiles para los cálculos posteriores de campo molecular.

Un doblete Kramers se encuentra caracterizado por un spin efectivo $S' = 1/2$ y un tensor *g* el cual, en simetría axial, presenta dos contribuciones: g_z y g_{\perp} . En el caso del YbCrO₄, la relación entre estas dos componentes para el ión Yb³⁺ en su estado fundamental ($g_{\perp}/g_z \approx 0.2$) pone de manifiesto una fuerte anisotropía a lo largo del eje **c**. El campo Zeeman total en el ión Yb³⁺ contiene dos contribuciones: el campo magnético aplicado y/o el campo de intercambio. Cuando el campo magnético total (*H*) forma un ángulo “ θ ” con el eje *z* local, el Hamiltoniano resultante puede expresarse de la siguiente manera:

$$H_{\text{Zeeman}} = \mu_B H [g_z S_z \cos \theta + g_{\perp} ((S_+ + S_-)/2) \sin \theta] \quad (8.13)$$

en donde “ μ_B ” se toma como positivo, “ S_z ” representa a la componente z del operador de spin efectivo, mientras que “ S_+ ” y “ S_- ” corresponden a los operadores de spin ascendente y descendente, respectivamente. La diagonalización del Hamiltoniano Zeeman con respecto a la base $\{|+1/2\rangle, |-1/2\rangle\}$ conduce al desdoblamiento Zeeman del doblete: $\Delta(H) = g_z \mu_B H P^{1/2}$, donde $P = \cos^2\theta + r^2 \sin^2\theta$, y $r = g_{\perp} / g_z$. Las componentes del momento magnético inducido a lo largo de dos direcciones principales, teniendo en cuenta la distribución de Boltzmann del doblete sometido a la interacción Zeeman, pueden ser calculadas de acuerdo con:

$$\mu_z (T, H) = \frac{1}{2} g_z \mu_B (\cos \theta / P^{1/2}) \tanh [\Delta(H) / (2k_B T)] \quad (8.14)$$

$$\mu_{\perp} (T, H) = \frac{1}{2} g_z \mu_B (r^2 \sin \theta / P^{1/2}) \tanh [\Delta(H) / (2k_B T)]. \quad (8.15)$$

Estas dos fórmulas indican que, en general, el momento magnético no sigue la dirección del campo magnético total en la posición del Yb^{3+} , debido a la anisotropía intrínseca asociada al doblete Kramers. En el caso de $r > 1$, el momento magnético se sitúa entre el eje z y la dirección del campo magnético total. El momento magnético resulta ser colineal con el campo total, únicamente cuando éste último se localiza a lo largo del eje z o en el plano perpendicular a dicho eje.

Como queda explicado en el Capítulo 3 de esta memoria, el ión Cr^{5+} en la estructura tipo zircón presenta un estado fundamental del campo del cristal de tipo 2E . En la simetría local de tipo D_{2d} , este estado se desdobla a su vez en un singlete fundamental ${}^2A_1(d_{z^2})$, y en un singlete excitado ${}^2B_1(d_{x^2-y^2})$ [18]. El estado 2A_1 no se mezcla de forma significativa con los estados de mayor energía a través de interacción spin-órbita y/o Zeeman. Por lo tanto, puede ser considerado como un estado aislado con un factor espectroscópico $g = 2$. Las componentes del momento magnético asociado a dicho estado a la temperatura T se pueden expresar según:

$$\mu_z (T, H) = \frac{1}{2} g \mu_B \tanh [g \mu_B H_z^{\text{Cr}} / (2k_B T)] \quad (8.16)$$

$$\mu_{\perp} (T, H) = \frac{1}{2} g \mu_B \tanh [g \mu_B H_{\perp}^{\text{Cr}} / (2k_B T)] \quad (8.17)$$

8.4.2. Determinación de T_C y de la dirección de los momentos a T=0

En el compuesto YbCrO₄, se encuentran presentes tres tipos de interacciones de intercambio a cualquier temperatura: Cr-Cr, Yb-Cr e Yb-Yb. La última puede ser considerada despreciable, basándonos en el valor extremadamente bajo de la temperatura de orden magnético (93 mK) en el compuesto isostructural YbVO₄ [19]. En el modelo de campo molecular, el intercambio Yb-Cr será descrito mediante un tensor λ anisotrópico, que se contiene dos componentes: $\lambda_{||}$ y λ_{\perp} . Por otra parte, las interacciones de intercambio Cr-Cr son consideradas fundamentalmente isotrópicas, por lo que serán caracterizadas mediante un tensor λ isotrópico con una única componente (λ_0). La anisotropía de la interacción Yb-Cr se encuentra en competición con la anisotropía intrínseca del ión Yb³⁺, para determinar tanto la dirección de los momentos en la fase ordenada como el valor de la temperatura de Curie. Tal y como se ha deducido de su tensor g espectroscópico [17], el ión Cr⁵⁺ se considera que presenta un comportamiento isotrópico.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, las componentes del campo molecular que actúa en la subred de Yb³⁺ son:

$$H_z^{Yb} = \lambda_{||} m_z^{Cr} \quad (8.18)$$

$$H_{\perp}^{Yb} = \lambda_{\perp} m_{\perp}^{Cr} \quad (8.19)$$

mientras que las correspondientes al campo molecular presente en la subred de Cr⁵⁺ son:

$$H_z^{Cr} = \lambda_{||} m_z^{Yb} + \lambda_0 m_z^{Cr} \quad (8.20)$$

$$H_{\perp}^{Cr} = \lambda_{\perp} m_{\perp}^{Yb} + \lambda_0 m_{\perp}^{Cr} \quad (8.21)$$

En estas expresiones, m_z^{Cr} , m_{\perp}^{Cr} , m_z^{Yb} , m_{\perp}^{Yb} indican la magnetización de las subredes de Cr⁵⁺ e Yb³⁺ a lo largo de direcciones principales (eje z y perpendicular a él). Cuando la muestra se encuentra en el estado paramagnético, en presencia de un pequeño campo magnético aplicado (H') que forma un ángulo θ' con el eje z local, las magnetizaciones de cada subred son proporcionales al campo magnético total que actúa en cada una de ellas (ley de Curie, que corresponde al límite de bajo campo de las ecuaciones 8.14-8.17):

$$m_z^{Yb} = (C_z^{Yb} / T) (H' \cos \theta' + \lambda_{||} m_z^{Cr}) \quad (8.22)$$

$$m_z^{Cr} = (C^{Cr} / T) (H' \cos \theta' + \lambda_{||} m_z^{Yb} + \lambda_0 m_z^{Cr}) \quad (8.23)$$

donde $C_z^{Yb} = g_z^2 \mu_B^2 / (4k_B)$ y $C^{Cr} = g^2 \mu_B^2 / (4k_B)$, con $g = 2$ para el factor espectroscópico del ión Cr^{5+} . Expresiones similares pueden ser empleadas para las componentes perpendiculares de las magnetizaciones:

$$m_{\perp}^{Yb} = (C_{\perp}^{Yb} / T) (H' \sin \theta' + \lambda_{\perp} m_{\perp}^{Cr}) \quad (8.24)$$

$$m_{\perp}^{Cr} = (C^{Cr} / T) (H' \sin \theta' + \lambda_{\perp} m_{\perp}^{Yb} + \lambda_0 m_{\perp}^{Cr}) \quad (8.25)$$

donde $C_{\perp}^{Yb} = g_{\perp}^2 \mu_B^2 / (4k_B)$. Para obtener el valor de la temperatura de Curie, es necesario resolver el sistema de ecuaciones (8.22) y (8.23), así como el formado por las ecuaciones (8.24) y (8.25). Dichos sistemas conducen a valores distintos de cero para m_z^{Yb} y m_z^{Cr} , y para m_{\perp}^{Yb} y m_{\perp}^{Cr} respectivamente, en ausencia de campo magnético aplicado ($H'=0$), cuando:

$$T_{||} (T_{||} - \lambda_0 C^{Cr}) = \lambda_{||}^2 C_z^{Yb} C^{Cr} \quad (8.26)$$

$$T_{\perp} (T_{\perp} - \lambda_0 C^{Cr}) = \lambda_{\perp}^2 C_{\perp}^{Yb} C^{Cr} \quad (8.27)$$

La temperatura de Curie es $T_C = \max(T_{||}, T_{\perp})$. En el caso del YbCrO₄ se puede afirmar que $T_C = T_{\perp}$, debido a que el momento magnético ordenado del ión Yb^{3+} se encuentra en el plano basal a 4.2 K. Esto implica que la anisotropía procedente del intercambio Yb-Cr prevalece sobre la anisotropía del campo del cristal del ión Yb^{3+} . Este hecho da lugar a la siguiente condición:

$$(\lambda_{\perp} / \lambda_{||})^2 (g_{\perp} / g_z)^2 > 1, \quad (8.28)$$

lo que equivale a:

$$|\lambda_{\perp} / \lambda_{||}| > g_z / g_{\perp}. \quad (8.29)$$

La ecuación (8.27) representa una relación entre T_C y las constantes λ_0 and λ_{\perp} , las cuales son independientes de la temperatura. La Figura 8.13 representa la variación de T_C con λ_0 , para diferentes valores de λ_{\perp} . Si se utiliza el valor determinado experimentalmente de la temperatura de orden magnético (25 K), es posible obtener varias parejas de valores para λ_0 y λ_{\perp} .

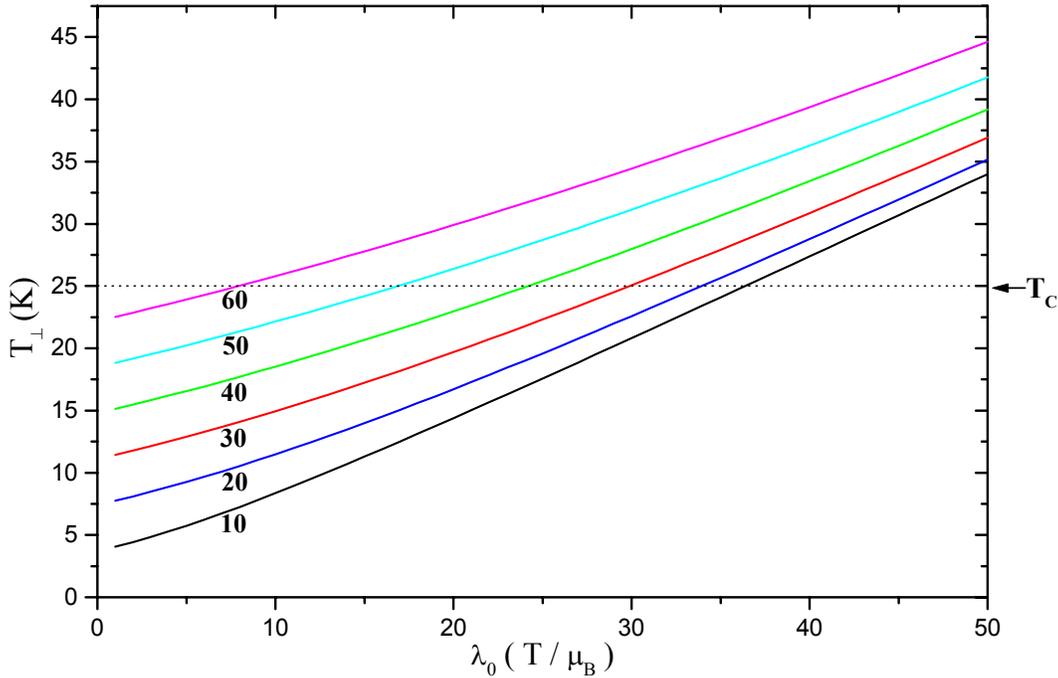


Figura 8.13. Variación de la temperatura de orden magnético “ T_{\perp} ” con la constante de campo molecular para el intercambio Cr-Cr (λ_0), para diferentes valores de la constante correspondiente al intercambio Yb-Cr (λ_{\perp}). La intersección de estas curvas con el valor experimental de $T_C = 25$ K (línea de puntos) permite obtener posibles combinaciones de λ_0 y λ_{\perp} .

Para el análisis de las orientaciones de los momentos magnéticos de ambas subredes en el estado fundamental de la fase magnéticamente ordenada, se supone que el momento del Cr^{5+} forma un ángulo φ' con el eje z . Además, hay que destacar que se encuentra alineado con el campo molecular presente en su posición, como se deduce de su comportamiento isotrópico desde el punto de vista magnético. A su vez, el momento del Yb^{3+} forma un ángulo φ con el eje z , mientras que el campo molecular existente en su posición se encuentra a un ángulo diferente θ ,

debido a la anisotropía del tensor g . Si se consideran las componentes del campo molecular que actúa sobre cada subred, se pueden derivar las siguientes relaciones:

$$\tan \varphi' = (1/r^2) (\lambda_{\parallel} / \lambda_{\perp}) \tan \varphi \quad (8.30)$$

$$\tan \varphi' = (\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel}) \tan \varphi \quad (8.31)$$

Como la relación $(1/r^2) = (\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel})^2$ no se cumple *a priori* en el YbCrO₄, las únicas soluciones posibles son: $\varphi = \varphi' = 0$ [π] o $\varphi = \varphi' = \pi/2$ [π], que corresponden a una estructura colineal a lo largo del eje z o perpendicular a él.

Una manera más completa de determinar la configuración del estado fundamental consiste en calcular la energía de intercambio, la cual está expresada en la siguiente ecuación:

$$E_{\text{exch}} = -(1/2) g_z \mu_B m_{\text{Cr}} (\cos^2 \varphi + r^{-1} \sin^2 \varphi)^{-1/2} U(\varphi, \varphi') \quad (8.32)$$

donde $U(\varphi, \varphi')$ corresponde a:

$$U(\varphi, \varphi') = \lambda_{\parallel} \cos \varphi \cos \varphi' + \lambda_{\perp} \sin \varphi \sin \varphi' \quad (8.33)$$

Si se supone un acoplamiento antiferromagnético entre los momentos magnéticos de Cr⁵⁺ e Yb³⁺, el intervalo de variación para los ángulos φ y φ' es: $0 < \varphi < \pi/2$ y $-\pi < \varphi' < -\pi/2$. La Figura 8.14 muestra la superficie de la energía de intercambio en función de los mencionados ángulos, para los casos $|\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel}| < (g_z / g_{\perp})$ y $|\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel}| > (g_z / g_{\perp})$. En el primer supuesto, el mínimo de energía se obtiene para $\varphi = 0$ y $\varphi' = -\pi$, que da lugar a una estructura ferrimagnética a lo largo del eje z . En el segundo caso, cuando $|\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel}| > (g_z / g_{\perp})$, el mínimo de energía corresponde a $\varphi = \pi/2$ y $\varphi' = -\pi/2$, que describe una estructura ferrimagnética en el plano basal. Como experimentalmente se ha determinado que el segundo caso tiene lugar en el YbCrO₄, la condición $|\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel}| > (g_z / g_{\perp})$ se cumple en este sistema. Este cálculo también muestra que, en presencia de anisotropías del campo del cristal y de intercambio, ninguna configuración magnética con valores intermedios de los ángulos (es decir, diferentes de 0 or $\pi/2$) puede constituir el estado fundamental en este compuesto.

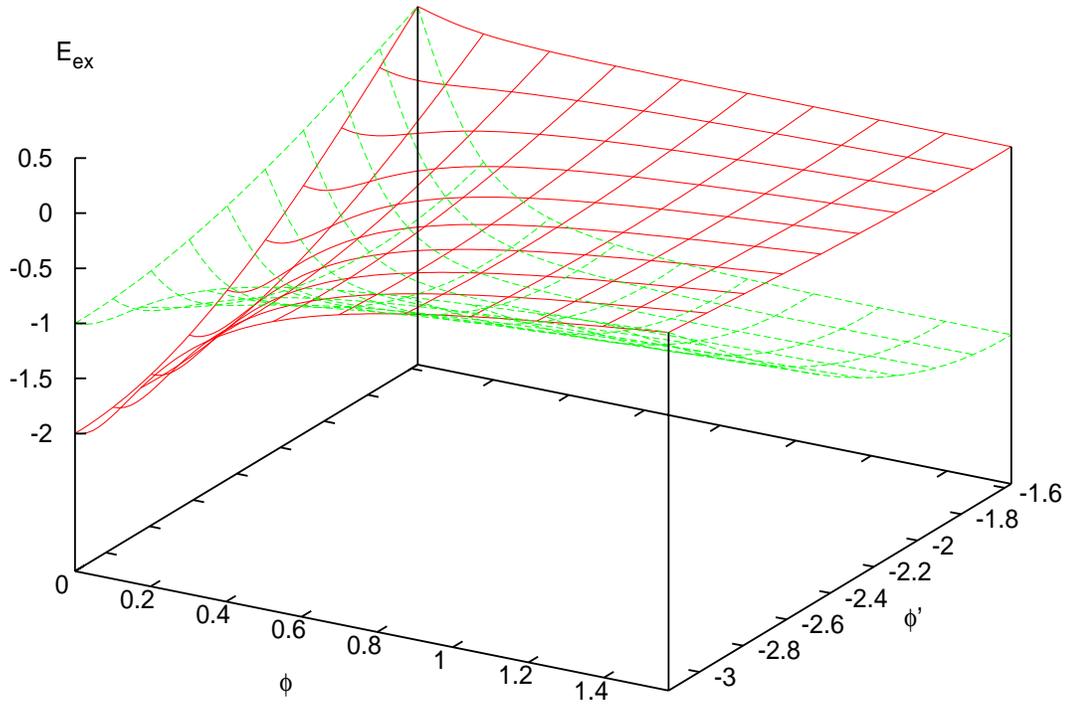


Figura 8.14. Superficie de la energía de intercambio en función de los ángulos ϕ (rad) y ϕ' (rad), para (a) $|\lambda_{\perp}/\lambda_{\parallel}| < g_z / g_{\perp}$ (líneas rojas), y (b) $|\lambda_{\perp}/\lambda_{\parallel}| > g_z / g_{\perp}$ (líneas verdes).

8.4.3. Cálculo de los momentos espontáneos de Yb³⁺ y Cr⁵⁺

Si se supone que la estructura ferrimagnética tiene sus momentos magnéticos perpendiculares al eje **c**, entonces un cálculo auto-consistente utilizando las componentes perpendiculares de los momentos (ecuaciones 8.15 y 8.17) y de los correspondientes campos moleculares perpendiculares (ecuaciones 8.19 y 8.21) debe conducir a la obtención de la variación térmica de los momentos espontáneos de Yb³⁺ y Cr⁵⁺, en función de λ_{\perp} y λ_0 . De hecho, se debería utilizar todo el esquema de niveles del campo del cristal con sus funciones de onda asociadas del Yb³⁺ para este cálculo, porque la mezcla del doblete Kramers fundamental con los estados excitados a través del campo de intercambio puede ser importante. Sin embargo, no ha sido posible reproducir completamente la variación térmica del momento espontáneo del Yb³⁺, usando el esquema de niveles del campo del cristal obtenido previamente y el cálculo auto-

consistente del campo molecular. Este hecho queda recogido en la Figura 8.11, donde la línea de puntos es el resultado del cálculo auto-consistente utilizando los parámetros del campo del cristal obtenidos previamente, y los siguientes valores de las constantes de intercambio: $\lambda_{\perp} = -30 \text{ T}/\mu_B$ y $\lambda_0 = 21 \text{ T}/\mu_B$. La línea continua que aparece en dicha Figura corresponde a un cálculo de campo molecular con $S = 1/2$ y $T_C = 25 \text{ K}$, lo cual resulta apropiado únicamente para un doblete de Kramers. Los valores elegidos para las constantes de campo molecular reproducen correctamente la temperatura de orden magnético. Sin embargo, la mezcla cuántica del estado fundamental con los estados excitados a través del elevado campo molecular transversal ($\approx 17 \text{ T}$) conduce a un momento saturado de $0.8 \mu_B$, el cual resulta ser superior al valor experimental de $0.57 \mu_B$. Posteriormente en el apartado de conclusiones, se discutirán algunas causas posibles de esta discrepancia.

8.4.4. Cálculo de las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización isotérmica

En el estado paramagnético, la magnetización puede ser obtenida mediante un cálculo auto-consistente de campo molecular, introduciendo las dos subredes con sus respectivos momentos y campos moleculares dados en las ecuaciones 8.14 al 8.21. Sin embargo, en lugar de las ecuaciones 8.14 y 8.15 que corresponden al momento magnético de un doblete anisotrópico para el Yb^{3+} , se han calculado las componentes del momento magnético del ión Yb^{3+} mediante la diagonalización del Hamiltoniano combinado del campo del cristal y Zeeman:

$$H_{\text{total}} = H_{\text{CF}} + H_{\text{Zeeman}} \quad (8.34)$$

usando los valores de los parámetros del campo del cristal previamente determinados. En este tratamiento, las componentes del momento magnético inducido pueden ser obtenidas a partir de las siguientes expresiones:

$$\mu_z = g_J \mu_B \langle J_z \rangle \quad (8.35)$$

$$\mu_x = g_J \mu_B \langle J_x \rangle \quad (8.36)$$

en donde el factor de Landé para el ión Yb³⁺ toma el valor de $g_J = 8/7$, mientras que $\langle J_z \rangle$ y $\langle J_x \rangle$ representan las componentes del momento angular total promediadas sobre todos los niveles de energía generados a partir de las interacciones del campo del cristal y Zeeman, de acuerdo con la distribución de Boltzmann a una temperatura determinada. Los parámetros de intercambio comprenden ahora al tensor anisotrópico completo asociado a las interacciones Yb-Cr ($\lambda_{\perp}, \lambda_{\parallel}$), así como el intercambio Cr-Cr (λ_0). Para un cristal de pequeño tamaño con simetría axial, donde la orientación del campo “H” con respecto al eje z está caracterizada por el ángulo polar “ θ ”, la magnetización $M(H, \theta)$ se obtiene como suma de las proyecciones de las magnetizaciones de ambas subredes en la dirección del campo. La magnetización promediada sobre todas las orientaciones del espacio para una muestra policristalina es:

$$M(H) = \frac{1}{2} \int M(H, \theta) \sin \theta \, d\theta \quad (8.37)$$

Este tipo de cálculo ha sido empleado para obtener tanto la susceptibilidad magnética como la magnetización isotérmica en el estado paramagnético, en el cual la convergencia del cálculo es rápida e independiente de los valores iniciales de los parámetros. De esta forma, se calculó la curva $M(H)$ a 30 K, y la curva $\chi(T)$ a temperaturas superiores a 25 K en presencia de un campo aplicado de 0.1 T. Los parámetros λ_{\perp} y λ_0 se fijaron a los valores previamente mencionados: $\lambda_0 = 21 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_{\perp} = -30 \text{ T}/\mu_B$, y se ajustó el parámetro λ_{\parallel} con el objetivo de poder reproducir correctamente la curva $M(H)$ a 30 K, junto con la curva $\chi(T)$. Se obtuvo un valor de $\lambda_{\parallel} = 3.5 \text{ T}/\mu_B$. Las curvas resultantes se muestran como una línea sólida en la Figuras 8.4 y 8.12. Por lo tanto, el tensor del intercambio Yb-Cr resulta ser fuertemente anisotrópico, con $|\lambda_{\perp}/\lambda_{\parallel}| \approx 10$. Su anisotropía resulta ser opuesta a la del tensor g asociado al ión Yb³⁺. Ambos tensores cumplen la condición 8.29, la cual asegura que los momentos magnéticos en el estado ordenado se encuentran perpendiculares al eje de fácil imanación. Este hecho es equivalente a decir que la anisotropía de intercambio predomina sobre la anisotropía del campo del cristal, para establecer la dirección de los momentos magnéticos ordenados.

8.5. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio estructural y magnético del compuesto YbCrO₄. Los experimentos de difracción de neutrones de alta resolución han puesto de relieve la existencia de una transición de fase a temperaturas inferiores a 30 K. Además, el análisis de los datos de difracción obtenidos ha permitido caracterizar la fase ortorrómbica de baja temperatura de forma inequívoca. Se han estudiado asimismo sus propiedades magnéticas mediante el empleo complementario de las técnicas de Espectroscopia Mössbauer de ¹⁷⁰Yb, Correlaciones Angulares Perturbadas de ¹⁷²Yb, y medidas magnéticas “en bulk”. El análisis combinado de los resultados obtenidos mediante las dos primeras técnicas mencionadas, nos ha permitido obtener la primera estimación existente hasta la fecha de los parámetros del campo del cristal del ión Yb³⁺ en este compuesto. El estado fundamental del campo del cristal resultante presenta una fuerte anisotropía a lo largo del eje tetragonal. Por otro lado, el valor de la magnetización remanente a 2 y 15 K parece indicar que la interacción de intercambio entre las subredes de Yb³⁺ y Cr⁵⁺ es de tipo antiferromagnético por debajo de su temperatura de orden magnético de 25 K. Además, se ha encontrado que la dirección del momento espontáneo del Yb³⁺ es perpendicular al eje de fácil imanación, lo que conduce a postular la existencia de una fuerte anisotropía en el intercambio Yb-Cr, que presentaría una componente transversal dominante. Se ha desarrollado un modelo de campo molecular que incluye tanto la anisotropía del campo del cristal del ión Yb³⁺ como la anisotropía del intercambio Yb-Cr, para calcular las propiedades magnéticas del YbCrO₄ con el fin de cuantificar el tensor de intercambio. Aunque no ha sido posible reproducir de forma satisfactoria todos los datos experimentales con este modelo (especialmente la magnitud y variación térmica del momento espontáneo del ión Yb³⁺), el YbCrO₄ puede ser considerado como un material de gran interés debido a la competencia entre la anisotropía del campo del cristal y la de intercambio en el estado fundamental. Las discrepancias encontradas con los datos experimentales pueden ser debidas a limitaciones intrínsecas del modelo de campo molecular, o a la forma tan simplificada que se ha adoptado para el tensor de intercambio. Un estudio direccional mucho más detallado podría llevarse a cabo si se dispusiera en un futuro de monocristales de YbCrO₄.

8.6. Bibliografía

- [1] H. Walter, H. G. Khale, K. Mulder, H. C. Schopper, H. Schwarz, *Int. J. Magn.* 5 (1973) 129
- [2] Yellow book del ILL: <http://www.ill.fr/pages/science/IGroups/yb.pdf>
- [3] L. N. Mulay, E. Boudreaux, "Theory of Molecular Paramagnetism", Wiley, New York, 1976, p. 494
- [4] R. L. Rasera, A. Li-Scholz, *Phys. Rev. B* 1(5) (1970) 1995
- [5] B. N. Brookhouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 961
- [6] T. R. McGuire, E. J. Scott, F. R. Grannis, *Phys. Rev.* 102(4) (1956) 1000
- [7] L. R. Corliss, J. M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, *J. Appl. Phys.* 36(3) (1965) 1099
- [8] M. Baster, F. Bourée, A. Kowalska, Z. Latacz, *J. Alloys Comp.* 296 (2000) 1
- [9] G. A. Gehring, K. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 1
- [10] F. G. Long, C. V. Stager, *Can. J. Phys.* 55 (1977) 1633
- [11] M. Rams, K. Królas, K. Tomala, A. Ochiai, T. Suzuki, *Hyp. Interactions* 97-98 (1996) 125
- [12] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 209
- [13] J. A. Hodges, *J. de Phys.* 44 (1983) 833
- [14] G. J. Bowden, *Aust. J. Phys.* 51 (1998) 201
- [15] U. Ranon, *Phys. Lett. A* 28 (1968) 228
- [16] E. P. Wohlfarth, D. G. Tonge, *Phil. Mag.* 2 (1957) 1333
- [17] M. Greenblatt, J. H. Pifer, B. R. McGarvey, B. M. Wanklyn, *J. Chem. Phys.* 74(11) (1981) 6014
- [18] M. F. Hazenkamp, A. C. Stuckl, E. Cavalli, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 251
- [19] P. Radhakrishna, J. Hammann, P. Pari, *J. Magn. Magn. Mat.* 23 (1981) 254

Capítulo 9

Depolarización de neutrones en los óxidos RCrO_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

9.1. Introducción

Los experimentos de Depolarización de neutrones se han llevado a cabo en los óxidos RCrO_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Como ya se ha comentado en Capítulos anteriores, estos compuestos cristalizan a temperatura ambiente en el tipo estructural zircón, y las sutiles variaciones observadas en los parámetros reticulares son una consecuencia directa de la contracción lantánida. Las distorsiones observadas a baja temperatura en algunos de estos cromatos implican principalmente un desplazamiento de los átomos de oxígeno, mientras que la topología de la red no sufre alteraciones significativas. Esta técnica es sensible únicamente a inhomogeneidades de origen magnético, y no proporciona ningún tipo de información estructural adicional. Ello hace que las mencionadas distorsiones estructurales no tengan una influencia reseñable en la interpretación de los resultados obtenidos mediante esta técnica magnética macroscópica. Estos resultados pueden ser explicados en función de la diferente configuración electrónica de sus iones constituyentes.

Los óxidos seleccionados presentan orden ferro- o ferrimagnético a bajas temperaturas. Esto indica que se establece una estructura de dominios magnéticos a temperaturas inferiores a sus respectivas temperaturas críticas. Por tanto, las inhomogeneidades magnéticas se deben a la diferente orientación de la inducción magnética local de los dominios presentes en el interior de

las partículas de la muestra. La magnetización dentro de cada dominio corresponde a la magnetización a la saturación a cada temperatura. Se ha realizado un estudio comparativo de la influencia de la anisotropía magnética intrínseca de los iones de tierra rara en la variación de los dominios magnéticos con la temperatura y el campo aplicado. Como compuesto de referencia se ha elegido el YCrO_4 , ya que la subred de tierra rara carece de anisotropía intrínseca debido al carácter diamagnético del ión Y^{3+} . Además, se considera que el ión Cr^{5+} presenta un carácter isotrópico desde el punto de vista magnético. Esta afirmación se deduce de los valores experimentales del tensor g espectroscópico [1]. La información previamente obtenida mediante las técnicas magnéticas a nivel microscópico, recogida en los capítulos precedentes, sirve de base para la interpretación de los resultados obtenidos mediante la Depolarización de neutrones en tres dimensiones.

9.2. Detalles experimentales

Una vez preparadas las muestras en polvo a partir de los correspondientes nitratos, según se describió en el Capítulo 2 de esta memoria, y caracterizadas desde el punto de vista estructural mediante difracción de rayos X y neutrones, se ha procedido a determinar su tamaño de partícula y morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Este estudio resulta fundamental para poder posteriormente comparar el tamaño promedio de los dominios magnéticos en las diferentes muestras con el tamaño de partícula. Se han obtenido resultados equivalentes en las cuatro muestras preparadas. Este hecho se debe a que presentan una composición similar (la misma estequiometría, y sólo existen cambios en la subred de la tierra rara; además los iones de tierra rara son iguales desde el punto de vista químico), la misma estructura cristalina (con ligeros cambios en los parámetros reticulares de un compuesto a otro) y se ha empleado el mismo método de síntesis. La Figura 9.1a muestra la micrografía electrónica de barrido del ErCrO_4 . Como puede observarse los tamaños de partícula son inferiores a $1 \mu\text{m}$, aunque los granos aparecen formando aglomerados de mayor tamaño. Para el estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión, las muestras se dispersaron en butanol mediante ultrasonidos. Los resultados obtenidos revelan una distribución de tamaños de partícula de $0.1\text{-}0.5 \mu\text{m}$, y confirman la estructura tipo zircón en estos compuestos a temperatura ambiente. La Figura 9.1b representa el diagrama de difracción de electrones del ErCrO_4 a lo largo del eje de zona $[010]$. Se observa

además la existencia de un número pequeño de partículas de menor tamaño, entre 0.05 y $0.1 \mu\text{m}$, aunque no se han observado granos formados por más de un cristal.

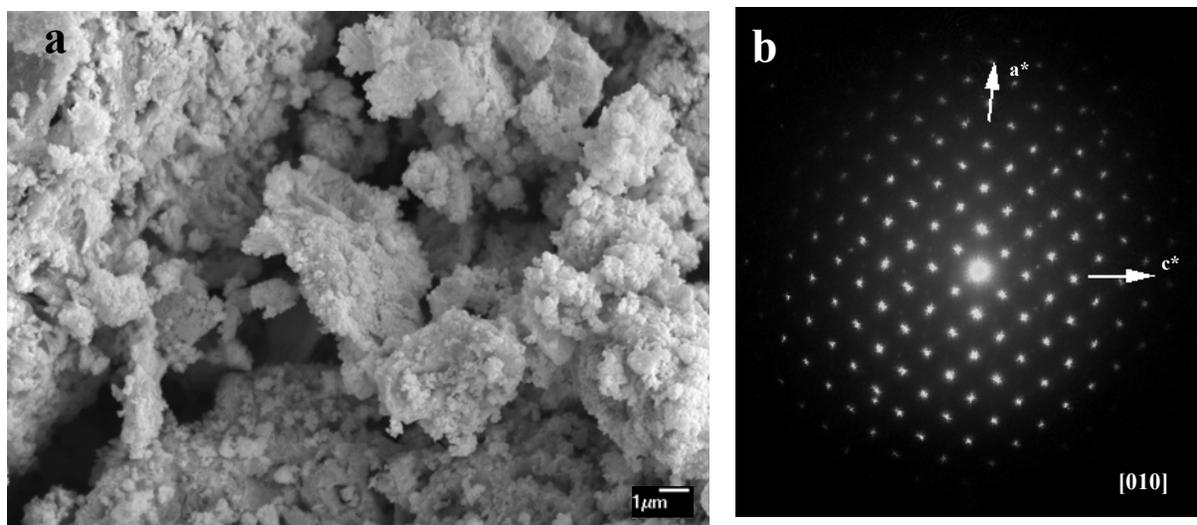


Figura 9.1. (a) Micrografía electrónica de barrido y (b) diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[010]$ del ErCrO_4 .

Los experimentos de Depolarización de neutrones en estos compuestos, se llevaron a cabo tras introducir 600 mg de muestra en un portamuestras cilíndrico de 13 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Este último valor corresponde a la longitud de transmisión del haz de neutrones a través de la muestra. La fracción en volumen resultante (f_v) ha sido de 0.25 (ErCrO_4 , TmCrO_4 e YbCrO_4) y 0.35 (YCrO_4). Posteriormente, la muestra en polvo se humedece con parafina, con el fin de mejorar el contacto térmico entre las partículas y con el portamuestras. Esto permite obtener un enfriamiento efectivo de la muestra, así como poder alcanzar una temperatura homogénea en todo el volumen de muestra. La presencia de la parafina supone una reducción de la intensidad del haz de neutrones transmitido en un factor 5, debido a la dispersión incoherente de los átomos de hidrógeno. Sin embargo, esta reducción en intensidad resulta ser independiente de la orientación de la polarización del haz de neutrones. Como consecuencia de ello, la polarización medida experimentalmente no sufre alteración alguna, únicamente se ve afectada su precisión estadística.

Se ha estudiado la dependencia del tamaño promedio de los dominios magnéticos y de la magnetización neta con la temperatura, a temperaturas inferiores a la temperatura de orden magnético correspondiente a cada uno de los RCrO_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) estudiados, tanto en ausencia como en presencia de diferentes campos magnéticos externos. Durante los experimentos, las muestras fueron enfriadas a una temperatura de 2 K en ausencia de campo (“zero-field cooling”, ZFC) y, seguidamente, calentadas en presencia de campo alcanzar el estado paramagnético (“field-warming”, FW). Finalmente, se enfriaron en presencia del mismo valor de campo aplicado hasta 2 K (“field-cooling”, FC). Durante estos barridos en temperatura, se midieron los nueve elementos de la matriz de depolarización de forma continua. El máximo valor del campo magnético aplicado fue de 8.0 mT. El tiempo empleado para medir cada elemento varió entre 5 y 15 segundos, en función de la señal obtenida (magnitud de la depolarización) en cada muestra, para obtener una estadística de medida aceptable. También se realizaron medidas en ausencia de campo magnético durante el calentamiento (“zero-field warming”, ZFW) y enfriamiento (“zero-field cooling”, ZFC) de la muestra. Los datos obtenidos permiten comprobar si existen fenómenos de histéresis en la muestra, y constituyen el punto de partida para determinar en una etapa posterior el efecto del campo magnético aplicado en el tamaño promedio de los dominios magnéticos.

9.3. Resultados y discusión

Se han estudiado los cambios sufridos por los nueve elementos de la matriz de depolarización para cada una de las cuatro muestras, en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos aplicados. Para ello, el determinante de la matriz se normaliza al valor obtenido a la temperatura de medida más elevada, que corresponde al estado paramagnético. Esta normalización asegura que los cambios observados en la polarización se deban exclusivamente a la estructura en dominios magnéticos presente en la muestra. También se descuenta la rotación debida a la bobina (obtenida en la zona paramagnética de la muestra) de la rotación neta determinada experimentalmente a temperaturas inferiores a la temperatura de orden magnético. De esta forma, se tiene la rotación neta del vector de polarización causada únicamente por la magnetización de la muestra inducida por el campo aplicado. La longitud de onda del haz monocromático ($\lambda = 0.2 \text{ nm}$) se mantiene constante durante todos los experimentos realizados.

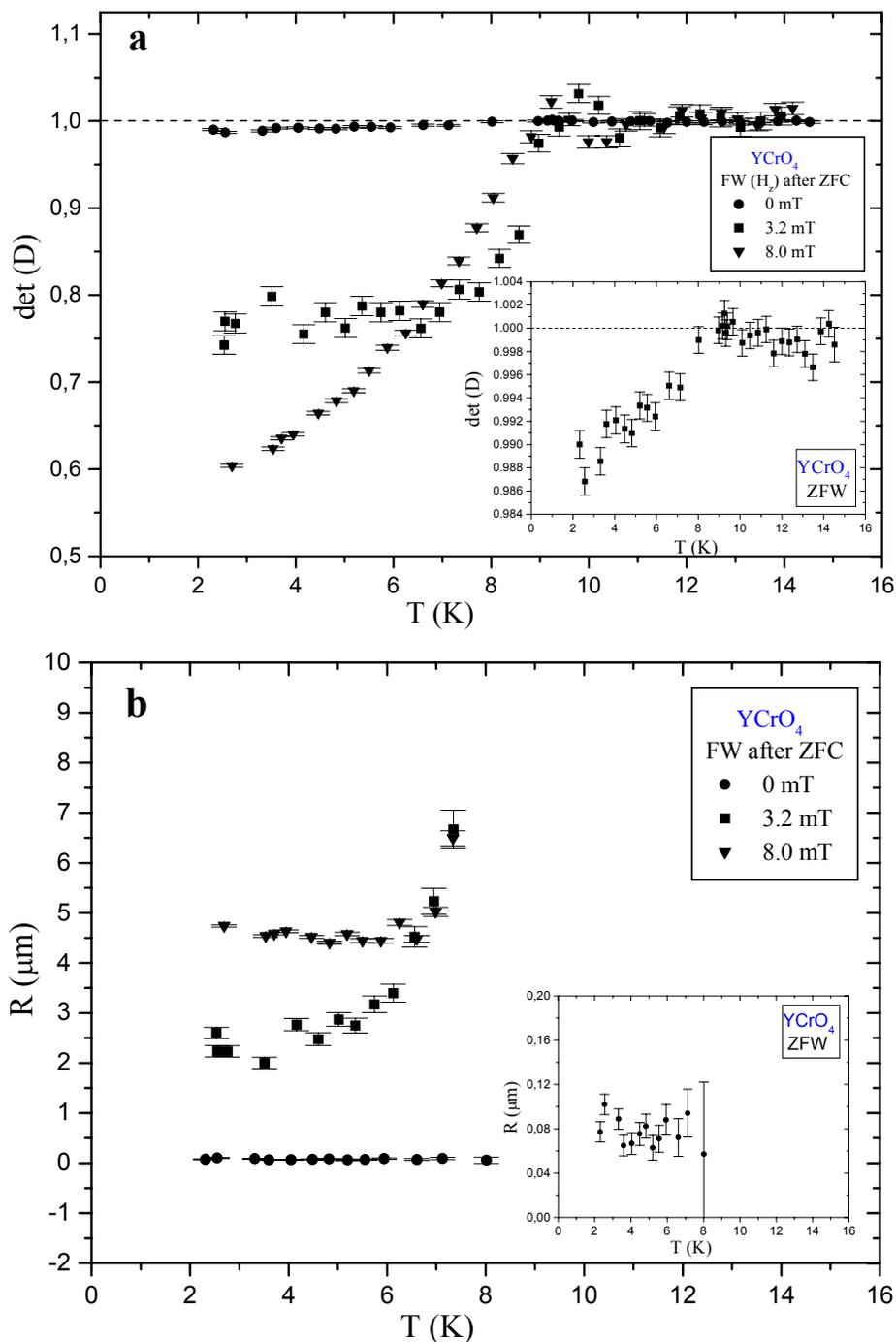


Figura 9.2. Variación con la temperatura durante calentamiento en presencia de campo (FW) después de haber enfriado en ausencia de campo (ZFC), para diferentes campos magnéticos aplicados, del (a) determinante normalizado y (b) tamaño promedio de los dominios magnéticos del YCrO_4 . Los recuadros muestran el determinante y el tamaño promedio de dominio durante calentamiento en ausencia de campo (ZFW), respectivamente.

9.3.1. En ausencia de campo magnético aplicado

La Figura 9.2 muestra los datos obtenidos en el caso del YCrO₄. En ausencia de campo magnético aplicado, todos los elementos no diagonales de la matriz de depolarización son iguales a cero, lo cual implica que no existen correlaciones entre las diferentes direcciones de las inducciones magnéticas locales. Además, este hecho indica que el determinante de la matriz es simplemente el producto de sus tres elementos diagonales. En general, el determinante a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie refleja la dependencia con la temperatura de la magnetización a la saturación (M_S), del tamaño promedio de los dominio magnéticos (R) y de la fracción magnética (f_M). En este óxido, se observa una disminución del determinante a temperaturas inferiores a 9 K, lo que confirma el valor de su temperatura de Curie previamente determinado por medidas de susceptibilidad magnética y difracción de neutrones. Esta disminución del determinante con la temperatura se origina principalmente en la dependencia de la magnetización a la saturación con la temperatura (además de una posible variación del tamaño promedio de dominio por debajo de la temperatura de Curie). Su fracción magnética (f_M) corresponde a la fracción en volumen (f_V), la cual permanece constante a todas las temperaturas. El determinante a 2 K manifiesta únicamente una ligera reducción con respecto a la zona paramagnética, y posee un valor de 0.988 (ver parte inferior derecha de la Figura 3).

El examen de los valores de los tres elementos diagonales de la matriz de depolarización en ausencia de campo, nos indica que las direcciones de la magnetización de los diferentes dominios se encuentran distribuidas de forma isotrópica en las tres direcciones del espacio. Como consecuencia de ello, se esperaría un valor de $\frac{1}{3}$ para las tres componentes al cuadrado promediadas de la magnetización relativa ($\langle m_x^2 \rangle = \langle m_y^2 \rangle = \langle m_z^2 \rangle = \frac{1}{3}$). En esta situación, el promedio cuadrado de los cosenos direccionales de la variación en la inducción magnética presentarían los valores de $\gamma_x = \frac{1}{2}$, $\gamma_y = \gamma_z = \frac{1}{4}$ [2, 3]. Se han calculado los valores experimentales de los coeficientes “ γ_i ” a partir de la matriz de depolarización, de acuerdo con la fórmula:

$$\gamma_i = 1 - \frac{2 \ln(D_{ii})}{\ln(\det(D))} \quad (9.1)$$

Esta definición implica que su suma es igual a uno. Sorprendentemente, se obtuvieron los valores de $\gamma_x \approx 0.4$, $\gamma_y = \gamma_z \approx 0.3$. Esta diferencia con respecto a los valores esperables teóricamente puede ser debida a la presencia de algún tipo de textura en la muestra, o provenir de correlaciones orientacionales entre las diferentes partículas al introducir la muestra en polvo en el portamuestras.

Se han llevado a cabo experimentos similares en las muestras de ErCrO₄, TmCrO₄ e YbCrO₄. La variación del determinante con la temperatura en ausencia de campo aplicado para ErCrO₄ y TmCrO₄ se recoge en la Figura 9.3. Se han obtenido resultados equivalentes en los procesos de enfriamiento y calentamiento en ausencia de campo en los óxidos ErCrO₄ e YbCrO₄. Por el contrario, aparece una clara histéresis en el TmCrO₄ entre 18 K (valor previamente determinado de la temperatura de orden magnético) y 6 K. Dicha histéresis es consistente con la presencia de una transición magnética de primer orden por debajo de 18 K, observada igualmente mediante Espectroscopia Mössbauer de ¹⁶⁹Tm y Rotación-relajación de muones. Como queda explicado en el Capítulo 7, la subred de Cr⁵⁺ se ordena completamente a 18 K, y parece inducir un momento magnético en el estado fundamental del campo del cristal no magnético del ión Tm³⁺. Aunque la fracción magnética de Tm³⁺ varía de forma notable con la temperatura, la subred de Cr⁵⁺ se encuentra completamente ordenada desde el punto de vista magnético a 18 K. Por consiguiente, la fracción magnética coincide con la fracción en volumen de la muestra a cualquier temperatura inferior a 18 K. La fracción ordenada de la subred de Tm³⁺ se manifestará en la magnetización a la saturación a cada temperatura. En el caso de la muestra de YbCrO₄, no se observan diferencias significativas en el determinante entre los procesos de ZFC y ZFW a temperaturas inferiores a 25 K. Además, la depolarización del haz de neutrones es comparable a la causada por la muestra de YCrO₄. Esta similitud puede deberse a los valores relativamente bajos de la magnetización a la saturación en su estado ferrimagnético.

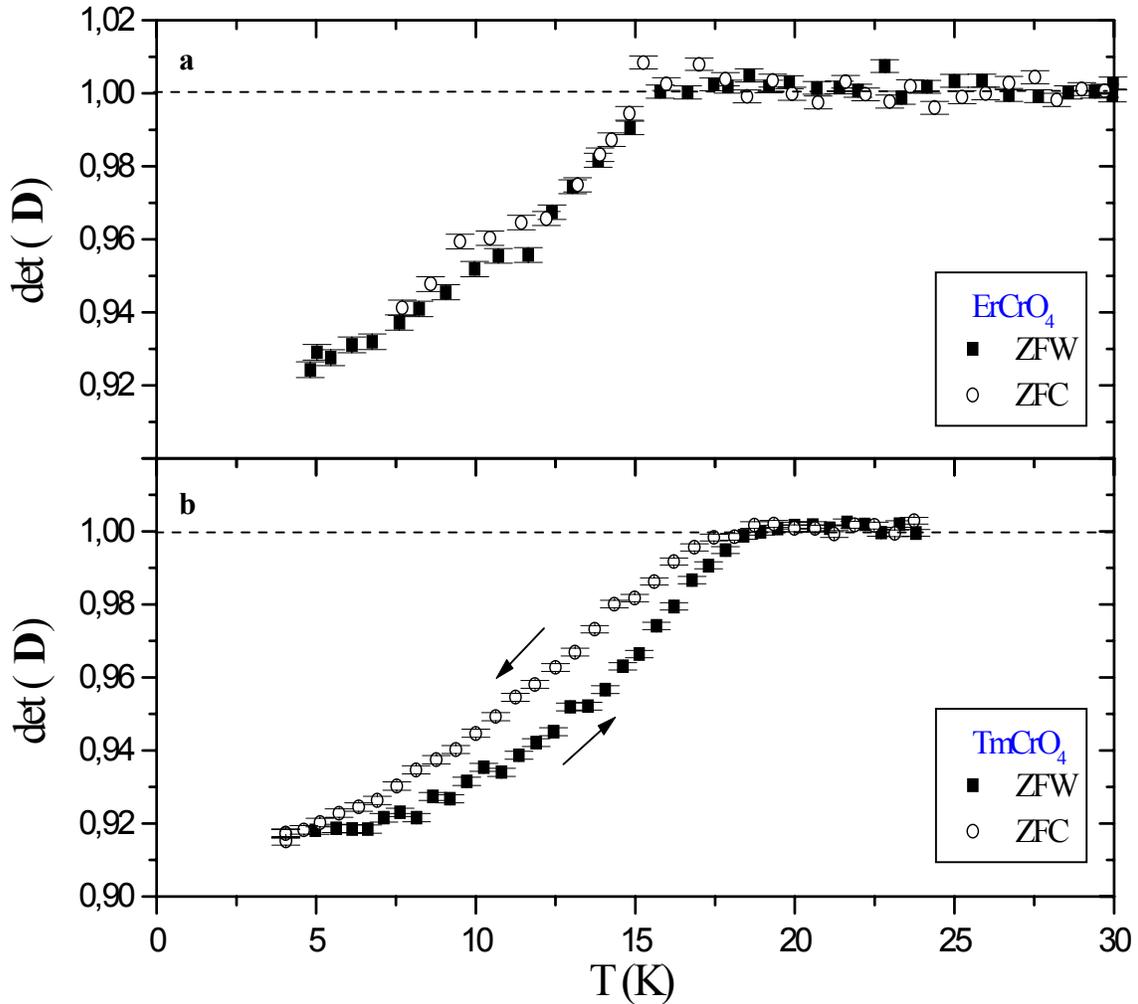


Figura 9.3. Depolarización del haz de neutrones ($\text{det}(D)$) en el estado magnético ordenado, durante calentamiento (ZFW) y enfriamiento (ZFC) en ausencia de campo aplicado, para (a) ErCrO_4 y (b) TmCrO_4 . Es importante destacar la influencia de la transición magnética de primer orden de la subred de Tm^{3+} en el TmCrO_4 .

Para poder determinar el tamaño promedio de los dominios magnéticos a partir de los valores experimentales del determinante de la matriz de depolarización, se requiere conocer previamente la magnetización a la saturación para cada compuesto estudiado RCrO_4 en función de la temperatura. La magnetización a la saturación depende de la estructura atómica, así como de la magnitud y orientación de los momentos magnéticos ordenados de cada subred. La estructura magnética de los óxidos YCrO_4 , ErCrO_4 y TmCrO_4 ha sido determinada en el curso de este trabajo mediante difracción de neutrones (los resultados se detallan en los Capítulos 5 y 7).

En el ErCrO₄, los momentos magnéticos de ambas subredes, paralelos entre sí, se encuentran situados en el plano basal. A 2 K, presentan los valores de 5.09(6) μ_B y 0.80(3) μ_B para los iones Er³⁺ y Cr⁵⁺, respectivamente. Estos valores conducen a una inducción magnética de $\mu_0 M_S = 0.78$ T. Por el contrario, los momentos ordenados en el TmCrO₄ se alinean a lo largo del eje *c* de la estructura cristalina, presentando un valor de $\mu_0 M_S = 0.52$ T a 2 K. Esta diferencia en la orientación de los momentos magnéticos en el estado ordenado entre ErCrO₄ y TmCrO₄ se puede atribuir a la mayor anisotropía magnética intrínseca del ión Tm³⁺ con respecto al Er³⁺. Este hecho se deduce del valor cuatro veces superior del coeficiente de Stevens de segundo orden del Tm³⁺ [4], y de los valores de los campos coercitivos obtenidos mediante medidas de magnetización en ambos compuestos (ver Capítulo 7). Por otro lado, detalles del estado magnético ordenado del YbCrO₄ se han obtenido mediante medidas de magnetización y experimentos de Espectroscopia Mössbauer de ¹⁷⁰Yb, como queda recogido en el Capítulo 8 de esta memoria. Las magnetizaciones de cada subred a 2 K, que parecen estar ferrimagnéticamente acopladas entre ellas, son 1.55 μ_B y 1 μ_B para Yb³⁺ y Cr⁵⁺, respectivamente. Estos valores dan lugar un valor de $\mu_0 M_S = 0.085$ T a dicha temperatura. La anisotropía intrínseca del ión Yb³⁺ indica que el eje *c* sería el eje fácil de imanación. Sin embargo, las interacciones Yb-Cr fuertemente anisotrópicas conducen a un estado ordenado en el que los momentos magnéticos de ambas subredes se localizan en el plano *ab* de la estructura cristalina. Por su parte, el momento ordenado de los iones Cr⁵⁺ en el YCrO₄ se sitúa en el plano basal, como ya se ha descrito en el Capítulo 5 de esta memoria, presentando un valor de la magnetización a la saturación de $\mu_0 M_S = 0.12$ T a 2 K.

Obtenida la función de correlación magnética (ξ) a partir de los valores experimentales del determinante de la matriz de depolarización y mediante el empleo de la ecuación (2.46), es posible determinar el valor del tamaño promedio de los dominios magnéticos. En el caso de dominios magnéticos esféricos de radio “R” y cuando la magnetización dentro de cada dominio se encuentra orientada al azar [2, 3]:

$$\xi = \frac{1}{2} f_M \mu_0^2 M_S^2 R \quad (9.2)$$

Esta expresión resulta válida en ausencia de campo magnético externo, o cuando $\mu_0 \langle M \rangle \ll \mu_0 M_S$. Se modificó para incluir efectos de textura con el eje de anisotropía a lo largo de la

dirección z , teniendo en cuenta los valores experimentales obtenidos de los promedios cuadrados de los cosenos direccionales. Sin embargo, este hecho no condujo a diferencias significativas en los valores obtenidos del tamaño promedio de los dominios magnéticos (R) en ninguna de las muestras sin magnetizar. Por lo tanto, la combinación de las ecuaciones (2.46) y (9.2) permiten obtener el valor de “ R ” a cada temperatura. Para ello, es necesario emplear el valor de la magnetización a la saturación en función de la temperatura. Experimentos posteriores a diferentes campos aplicados en procesos de enfriamiento con campo (FC) revelaron que la magnetización neta “ $\mu_0 \langle M \rangle$ ”, obtenida a partir de la rotación del vector de polarización, es proporcional al campo magnético externo a todas las temperaturas. Como consecuencia, es posible tomar “ $\mu_0 M_s(T)$ ” proporcional a la rotación mencionada, normalizada a 2 K al valor previamente obtenido mediante medidas de magnetización y/o difracción de neutrones. Como ejemplo, en la Figura 9.4 se muestra “ $\mu_0 M_s(T)$ ” para el ErCrO_4 .

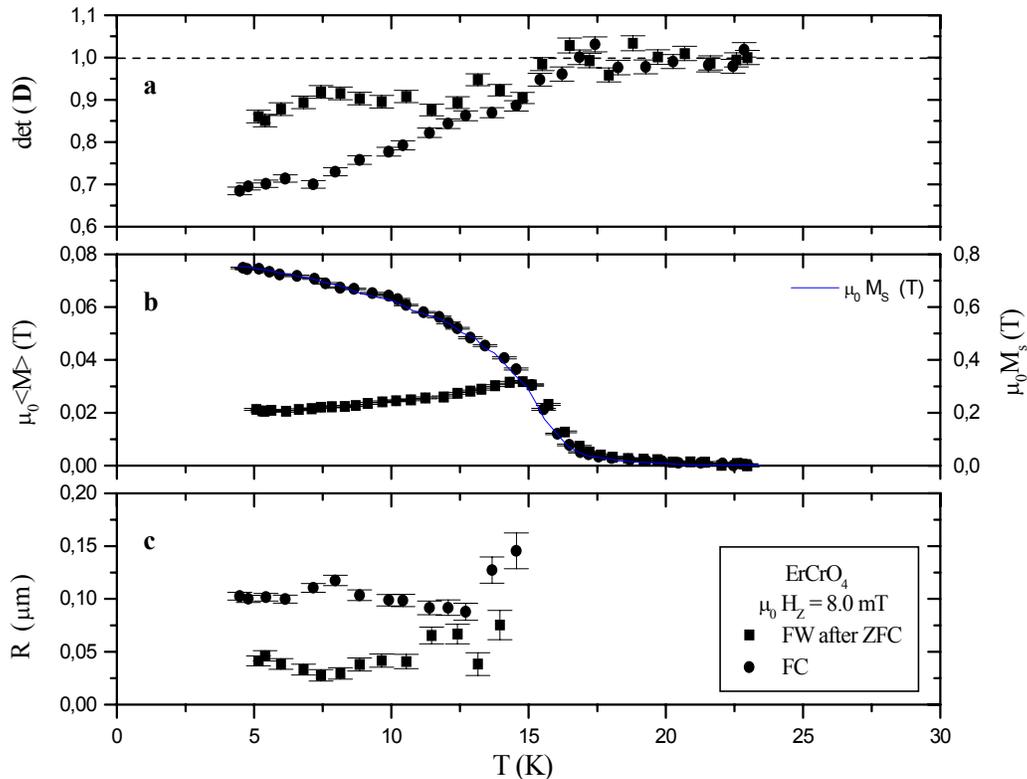


Figura 9.4. Depolarización del haz de neutrones causada por la muestra de ErCrO_4 , cuando se aplica un campo magnético de 8.0 mT a lo largo de la dirección z : (a) determinante normalizado; (b) magnetización neta calculada a partir de la rotación observada (eje de la izquierda), y magnetización a la saturación (eje de la derecha); (c) tamaño promedio de los dominios magnéticos.

Los valores obtenidos del tamaño promedio de los dominios magnéticos, calculados para temperaturas comprendidas entre 2 K y $T_C/2$ (donde “ T_C ” representa la temperatura de orden magnético), para las diferentes muestras en ausencia de campo magnético externo, se recogen en la Tabla 9.1 (YCrO₄), 9.2 y 9.3 (ErCrO₄, TmCrO₄, YbCrO₄), respectivamente. Además la dependencia con la temperatura de dichos tamaños de dominios se muestra en la Figura 9.2 (YCrO₄) y 9.5 (TmCrO₄). En todos los casos, el tamaño promedio de los dominios permanece constante con la temperatura, lo cual indica que la estructura magnética establecida inmediatamente después de enfriar la muestra por debajo de su valor de “ T_C ”, se conserva hasta llegar a 2 K. Únicamente en el TmCrO₄ se aprecian pequeñas diferencias entre los procesos de calentamiento y enfriamiento, probablemente debido a la transición magnética de primer orden en la subred de Tm³⁺ mencionada anteriormente. Sorprendentemente, el YbCrO₄ presenta el valor más alto del tamaño promedio de los dominios magnéticos, el cual resulta ser del mismo orden de magnitud que el tamaño de partícula promedio (ver Tabla 9.2 y 9.3). En los otros compuestos estudiados, el tamaño promedio de dominio obtenido es menor que la distribución de tamaños de partícula, por lo que más de un dominio magnético se encuentra presente dentro de una partícula. Además, hay que mencionar que cada dominio magnético incluye un número significativo de celdas unidad cristalográficas. Así por ejemplo, en el caso del TmCrO₄, cuyos los parámetros reticulares a 50 K son: $a = 7.0646(2)$ Å y $c = 6.2097(2)$ Å, implicaría aprox. 70-80 celdas unidad por dominio magnético.

Tabla 9.1. Tamaño promedio de dominio magnético (μm) del YCrO₄ durante calentamiento con campo después de enfriamiento en ausencia de campo (“FW después de ZFC”), así como durante enfriamiento en presencia de campo (“FC”). Estos valores han sido calculados para temperaturas entre 2 K y $T_C/2$, donde “ T_C ” representa la temperatura de orden magnético.

$\mu_0 H$ (mT)	FW después de ZFC	FC
0	0.079(4)	0.079(3)
3.2	2.39(4)	3.75(6)
8.0	4.57(1)	4.58(1)

Tabla 9.2. Tamaño promedio de dominio magnético (μm) del ErCrO₄, TmCrO₄ e YbCrO₄ durante calentamiento con campo después de enfriamiento en ausencia de campo (“FW después de ZFC”). Estos valores han sido calculados para temperaturas entre 2 K y $T_C/2$, donde “ T_C ” representa la temperatura de orden magnético de cada compuesto.

$\mu_0 H$ (mT)	ErCrO ₄	TmCrO ₄	YbCrO ₄
0	0.021(1)	0.047(1)	0.350(7)
3.2	0.030(1)	0.056(2)	0.42(6)
6.4	0.035(2)	0.070(2)	0.58(7)
8.0	0.042(2)	0.071(1)	0.59(5)

Tabla 9.3. Tamaño promedio de dominio magnético (μm) del ErCrO₄, TmCrO₄ e YbCrO₄ durante enfriamiento en presencia de campo (“FC”). Estos valores han sido calculados para temperaturas entre 2 K y $T_C/2$, donde “ T_C ” representa la temperatura de orden magnético de cada compuesto.

$\mu_0 H$ (mT)	ErCrO ₄	TmCrO ₄	YbCrO ₄
0	0.019(1)	0.045(1)	0.368(7)
3.2	0.076(1)	0.367(3)	7.84(9)
6.4	0.085(2)	0.544(2)	8.79(6)
8.0	0.124(3)	0.631(1)	9.98(5)

9.3.1. En presencia de campo magnético aplicado

Cuando se aplica un campo magnético en la dirección z , se induce una magnetización neta en la muestra a lo largo de dicha dirección. La matriz de depolarización no diagonal resultante proporciona información sobre la rotación neta del vector de polarización, así como sobre la disminución de su módulo debido a la presencia de la estructura de dominios magnéticos. La rotación de la polarización, obtenida directamente de los elementos de la matriz mediante el empleo de la ecuación (2.48), se utiliza para inferir la variación de la magnetización con la temperatura en los procesos tanto de FW después de ZFC como de FC. El factor “ η ”, que aparece en la ecuación (2.49), se compone de una contribución macroscópica (η^M) y una microscópica (η^P), de acuerdo con:

$$\eta = (1-f_M) \eta^P + f_M \eta^M \quad (9.3)$$

Tanto el factor microscópico para partículas de forma esférica como el macroscópico para muestras en forma de disco toman el valor de $\frac{1}{2}$, por lo que “ η ” también vale $\frac{1}{2}$ [5].

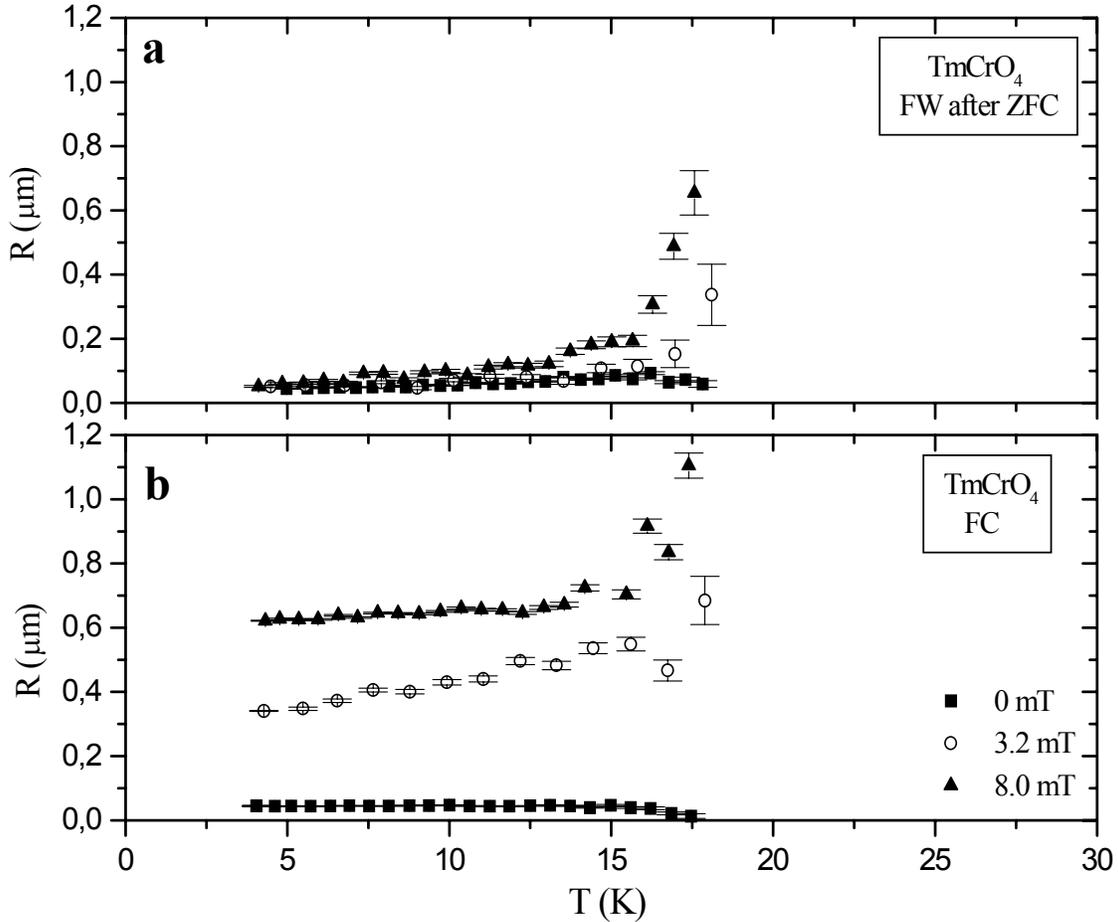


Figura 9.5. Variación del tamaño promedio de dominios magnéticos del TmCrO_4 con la temperatura durante (a) calentamiento con campo después de enfriamiento en ausencia de campo (FW después de ZFC) y (b) enfriamiento con campo (FC).

En esta situación de una muestra magnetizada, la función de correlación magnética (ξ) puede ser todavía obtenida a partir del determinante de la matriz de depolarización (ecuación (2.46)). Sin embargo, la relación entre “ ξ ” y el tamaño promedio de los dominios magnéticos (R)

debe ser modificada, ya que el campo magnético aplicado induce una magnetización significativa en la muestra, especialmente en el proceso de enfriamiento con campo (FC). En el caso de una rotación finita alrededor del eje z y un valor pequeño de $\{f_M \langle m_z \rangle^2\}$, la expresión que se debe emplear es [2, 3]:

$$\xi = \frac{3}{4\gamma_z + 5} f_M \mu_0^2 M_S^2 R \quad (9.4)$$

El valor de “ γ_z ” a cada temperatura para un determinado proceso de enfriamiento o calentamiento puede ser deducido del elemento “ D_{zz} ” usando la ecuación (9.1), ya que este elemento de matriz no se encontrará afectado por la rotación del vector de polarización. Los otros dos valores “ γ_i ” no pueden ser obtenidos mediante la aplicación inmediata de la ecuación (9.1), debido a la aparición de un término coseno que tiene en cuenta la rotación alrededor del eje z.

Cuando la muestra es magnetizada por un campo magnético externo, los dipolos que aparecen en su superficie producen el conocido campo demagnetizante (H_d), cuya dirección es opuesta a la dirección de la magnetización neta. Este campo depende de la forma de la muestra, y equivale a:

$$H_d = -N \langle M \rangle \quad (9.5)$$

en donde “N” es el denominado factor demagnetizante. En el caso de una muestra en polvo, la fracción magnética también debe ser tenida en cuenta en el cálculo de “ H_d ”. Como consecuencia de la existencia de este campo demagnetizante, el campo magnético efectivo dentro de la muestra es menor que el campo magnético aplicado. En los experimentos realizados en los óxidos RCrO₄, la muestra en polvo se ha situado dentro de un portamuestras en forma de disco, con un diámetro de 13 mm y un espesor de 3 mm, por lo que el correspondiente factor demagnetizante equivale a: $N = 0.154$. La forma del portamuestras se ha aproximado a un elipsoide rotacional [6]. Es importante mencionar que el campo magnético aplicado se encuentra orientado en el plano del cilindro (a lo largo del diámetro de 13 mm, y perpendicular al espesor de 3 mm).

La Figura 9.2 muestra la variación del determinante con la temperatura para el YCrO_4 , a diferentes campos aplicados (en “FW” después de “ZFC”), junto con los valores correspondientes del tamaño promedio de los dominios magnéticos. Cuando se aplica un campo magnético a 2 K antes de calentar la muestra (FW después de ZFC), se observa claramente una reducción importante del determinante. Dicha reducción resulta ser mayor al aplicar campos magnéticos más elevados. Como ejemplo, se obtiene un valor de 0.600 a 2 K para un campo de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT. Este valor es significativamente menor que el valor correspondiente al proceso en ausencia de campo (de 0.988 a 2 K, ver el recuadro de la Figura 9.2a). Este cambio notable en el determinante para el YCrO_4 supone un aumento considerable del tamaño promedio de los dominios magnéticos. Este efecto parece indicar las débiles interacciones magnéticas de intercambio que tienen lugar en la subred de Cr^{5+} . Cuando el campo magnético es aplicado en la zona paramagnética y a continuación se disminuye la temperatura (FC), la magnetización dentro de cada partícula puede fácilmente responder al campo aplicado, debido a la baja anisotropía magneto-cristalina presente a temperaturas inferiores y muy próximas a la temperatura de orden magnético. Como consecuencia de ello, los dominios magnéticos alinean su magnetización a lo largo de la dirección de fácil imanación cercana a la dirección del campo aplicado, y se obtiene un valor relativamente elevado del tamaño promedio de los dominios magnéticos. La Tabla 9.1 presenta los valores del tamaño promedio de dominios del YCrO_4 para diferentes procesos y campos magnéticos aplicados. En un campo de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT, se tienen valores similares para los procesos de calentamiento y enfriamiento con campo (FW y FC). Esta semejanza indica que el campo aplicado resulta ser suficientemente elevado para activar de forma efectiva el movimiento de las paredes de dominios, incluso cuando se conecta a 2 K. Este efecto también se pone de manifiesto en los valores de la rotación para ambos procesos (ver Figura 9.6), en los que las diferencias significativas que se aprecian en presencia de un campo de $\mu_0 H_z = 3.2$ mT desaparecen prácticamente cuando el campo es de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT. Este último campo es lo suficientemente elevado como para saturar magnéticamente la muestra, incluso en el proceso de calentamiento con campo (FW).

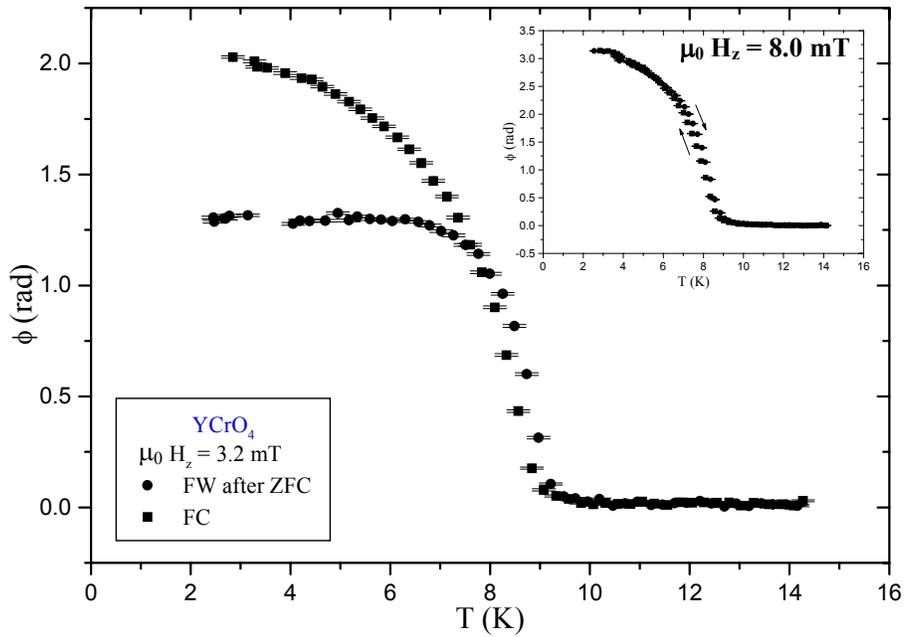


Figura 9.6. Rotación del vector de polarización debido a la magnetización neta presente en el YCrO_4 , para un campo magnético de $\mu_0 H_z = 3.2$ mT y 8.0 mT (ver recuadro).

El tamaño promedio de los dominios magnéticos en el YCrO_4 permanece constante a temperaturas inferiores a su temperatura de Curie. Sin embargo, los valores obtenidos en presencia de un campo magnético externo exceden el tamaño de partícula promedio de 0.1-0.5 μm . Este hecho es indicativo de aglomerados o “clusters” de partículas monodominio vecinas que presentan la dirección de sus magnetizaciones alineada a lo largo del tamaño del cluster. En esta situación, la transmisión del haz de neutrones a través de la muestra conduce a la determinación de dominios magnéticos mayores que el tamaño de partícula. Durante estos experimentos, las partículas no pueden rotar para alinear su magnetización con el campo aplicado, ya que se encuentran fijas dentro de la parafina. Además, al aproximarse a la temperatura de Curie mientras se calienta la muestra en presencia de un campo externo, se observa un incremento significativo del tamaño promedio de dominios que alcanza incluso valores de 7-8 μm . Este hecho indica que en esa región de temperatura los clusters se encuentran formados por un número apreciable de partículas. Este efecto se encuentra favorecido por la baja anisotropía magneto-cristalina en las cercanías de la temperatura de Curie. En los compuestos RCrO_4 , dicha anisotropía magneto-cristalina se compone de una contribución originada en posibles efectos de anisotropía en las

interacciones R³⁺-Cr⁵⁺ de intercambio, junto con una contribución debida a la anisotropía magnética intrínseca de los iones constituyentes. La segunda contribución se debe exclusivamente a los iones R³⁺, puesto que el ión Cr⁵⁺ se comporta de forma isotrópica desde el punto de vista magnético. Ninguna de estas contribuciones se encuentra presente en el YCrO₄. Por lo tanto, únicamente la correlación entre la forma de la partícula y la orientación de su magnetización puede impedir el alineamiento de las magnetizaciones de grupos relativamente numerosos de partículas a lo largo de la dirección del campo aplicado. Este fenómeno aparece cuando se sobrepasa un determinado umbral de concentración para diferentes formas de las partículas magnéticas [7-9]. Una fracción magnética de 0.35 parece ser lo suficientemente elevada como para permitir que tenga lugar un fenómeno de percolación magnética en la muestra de YCrO₄. La presencia de aglomerados de partículas también favorece la detección de tamaños de dominios superiores al tamaño de partícula promedio.

De igual forma, se han calculado los valores del tamaño promedio de dominio y de la magnetización neta para el ErCrO₄ a diferentes campos magnéticos aplicados. La Figura 9.4 muestra los resultados obtenidos para un campo de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT, y los valores del tamaño promedio de dominio se recogen en las Tablas 9.2 y 9.3 para diferentes campos aplicados. Existe una clara diferencia en el determinante de la matriz de depolarización entre los procesos de “FW” y “FC”. Los valores inferiores del determinante en el proceso de enfriamiento en presencia de campo (FC) corresponden a mayores valores del tamaño promedio de los dominios magnéticos. En ambos casos, los tamaños de dominio calculados permanecen constantes dentro del error experimental a temperaturas inferiores a 15 K. Este hecho indica que la estructura magnética establecida en las proximidades de la temperatura de Curie no se modifica disminuir la temperatura. El efecto del campo magnético aplicado es mayor durante el enfriamiento en presencia de campo, debido a que la menor anisotropía magneto-cristalina en las cercanías de la temperatura de orden permite que la magnetización en cada dominio se alinee de forma más efectiva con el campo externo. De cualquier modo, incluso en presencia de un campo aplicado de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT, el tamaño promedio de los dominios magnéticos resulta ser menor que la distribución de tamaños de partícula. Este hecho indica que la mayoría de las partículas presentan más de un dominio magnético en su interior. El valor de $\mu_0 \langle M \rangle = 0.08$ T a 4 K, obtenido después de enfriar la muestra en presencia de un campo de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT, resulta ser únicamente un 15% de la magnetización a la saturación a dicha temperatura ($\mu_0 M_S = 0.52$ T). La magnetización

muestra un ligero aumento al calentar la muestra en presencia de campo (FW después de ZFC), lo cual puede ser atribuido a la reducción simultánea de la anisotropía magneto-cristalina cerca de la temperatura de Curie. Todos estos resultados ponen de manifiesto el papel que desempeña la anisotropía magnética intrínseca del ión Er^{3+} en dificultar el posible crecimiento de los dominios magnéticos causado por la aplicación del campo magnético externo. El tamaño promedio de los dominios magnéticos cambiará cuando el efecto del campo aplicado sea tan grande que algunos dominios magnéticos crezcan incluso a expensas de la desaparición de dominios magnéticos más pequeños.

La Figura 9.5 muestra la dependencia con la temperatura del tamaño promedio de los dominios magnéticos para la muestra de TmCrO_4 , durante los procesos de calentamiento y enfriamiento en presencia de campo magnético aplicado. Los valores correspondientes a 2 K quedan recogidos en las Tablas 9.2 y 9.3, respectivamente. Igual que en los otros compuestos estudiados, se obtienen valores más elevados en el proceso de enfriamiento con campo (FC). En este tipo de proceso, el tamaño promedio de dominios en el TmCrO_4 es comparable a la distribución de tamaño de partícula incluso a un campo externo de $\mu_0 H_z = 6.4$ mT. Cuando se enfría la muestra en presencia de un campo aplicado, se observa una pequeña disminución del tamaño promedio de dominio. Este efecto puede ser atribuido al orden magnético progresivo del Tm^{3+} , cuya anisotropía magnética intrínseca puede afectar a la estructura de dominios magnéticos cuando la muestra se encuentra unos grados de temperatura por debajo de su temperatura de orden. Este orden magnético progresivo también se encuentra presente durante el proceso de calentamiento con campo. En este caso, aparece un incremento relativamente significativo en el tamaño promedio de dominios entre 16 y 18 K, similar al previamente descrito en la muestra de YCrO_4 . En dicho intervalo de temperaturas, únicamente el ión Cr^{5+} se encuentra ordenado. Por lo tanto, es posible mover las paredes de dominio para dar lugar a partículas monodominio y, seguidamente, orientar su magnetización a lo largo del campo aplicado.

La Figura 9.7 muestra el determinante de la matriz de depolarización y la rotación neta para el YbCrO_4 en presencia de un campo magnético de $\mu_0 H_z = 3.2$ mT. No se observan fenómenos de histéresis en el determinante en ausencia de campo externo. Aunque la reducción del determinante es pequeña (0.984 a 2 K), se obtiene un tamaño promedio de dominios magnéticos de $0.350(7)$ μm , debido a la relativamente baja magnetización a la saturación ($\mu_0 M_S = 0.085$ T a 2 K). Sorprendentemente, un campo aplicado de tan sólo $\mu_0 H_z = 3.2$ mT produce un

efecto importante en la estructura magnética de dominios, especialmente en el proceso de enfriamiento con campo (FC). Los cálculos conducen a un tamaño promedio de dominio de 9.98(5) μm a 2 K para un campo externo de $\mu_0 H_z = 8.0$ mT. Este valor excede claramente el tamaño de partícula promedio. En este compuesto, la anisotropía procedente de las interacciones magnéticas de intercambio Yb³⁺-Cr⁵⁺ parece ser superior a la anisotropía magnética intrínseca del ión Yb³⁺ (ver Capítulo 8 de esta memoria). Además, el valor de su temperatura de orden magnético es significativamente más elevado que la correspondiente al compuesto isoestructural YbVO₄, la cual resulta ser de tan sólo 93 mK [10]. Estos hechos parecen estar de acuerdo con el relativamente elevado valor de la longitud de correlación magnética, obtenido mediante estos experimentos de Depolarización de neutrones. El tamaño promedio de dominios magnéticos estimado es significativamente mayor que el obtenido en el TmCrO₄ en presencia del mismo campo magnético aplicado. En el TmCrO₄, la fuente principal de anisotropía se origina en la anisotropía magnética intrínseca del ión Tm³⁺. Además, mientras que los momentos ordenados del TmCrO₄ se alinean a lo largo del eje *c* cristalográfico, en el YbCrO₄ se sitúan en el plano basal. Por lo tanto, resulta más fácil alinear la magnetización de los dominios magnéticos bajo la influencia de un campo externo en el compuesto YbCrO₄.

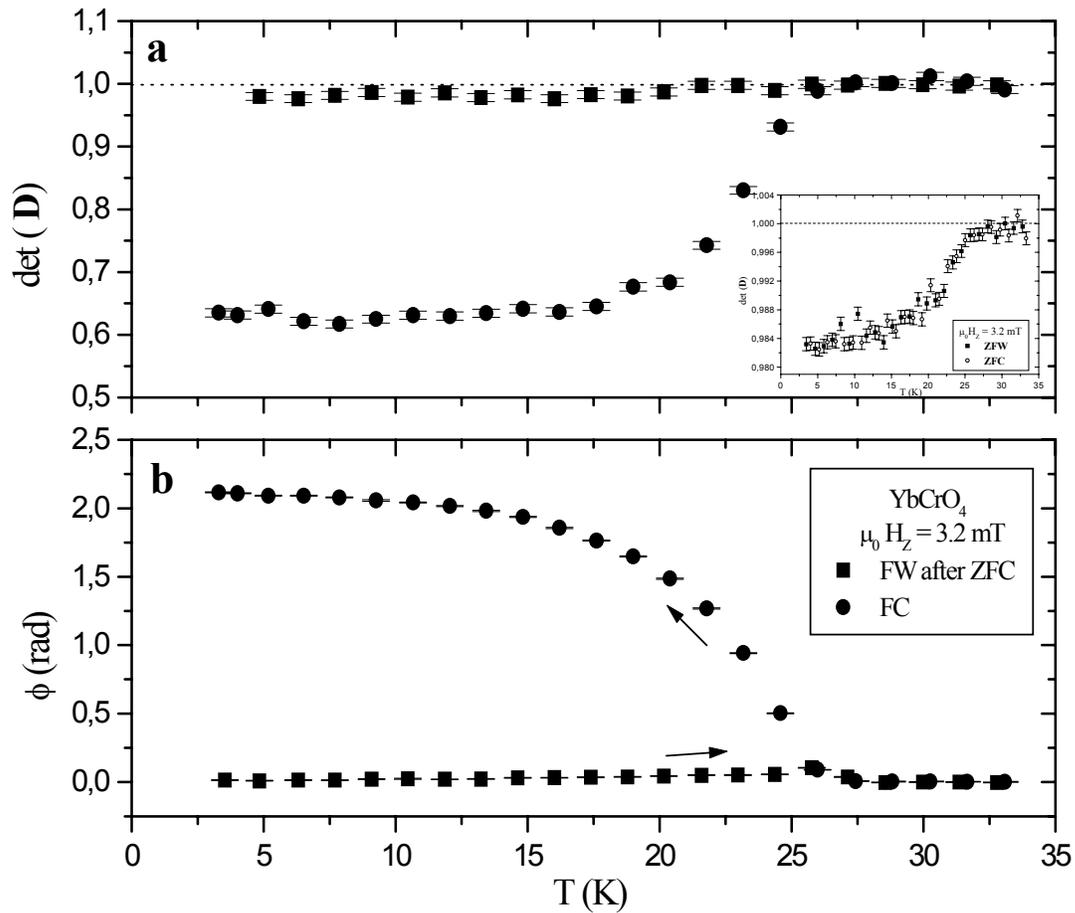


Figura 9.7. Variación con la temperatura del (a) determinante normalizado y (b) rotación neta, para el YbCrO_4 durante los procesos de calentamiento en presencia de campo después de un enfriamiento en ausencia de campo (FW después de ZFC), y enfriamiento con campo (FC), en un campo magnético aplicado de $\mu_0 H_z = 3.2 \text{ mT}$. El recuadro de (a) corresponde al determinante normalizado durante enfriamiento y calentamiento en ausencia de campo externo (ZFW y ZFC, respectivamente).

9.4. Conclusiones

Los experimentos de Depolarización de neutrones en tres dimensiones han permitido obtener información valiosa sobre los parámetros que caracterizan la estructura magnética de los óxidos RCrO₄ (R = Y, Er, Tm, Yb) en el rango de los sub-micrómetros. En concreto, estos parámetros son el tamaño promedio de los dominios magnéticos y la magnetización neta en la muestra. Su dependencia con la temperatura y el campo magnético aplicado ha sido relacionada con las posibles fuentes de anisotropía magnética dentro de cada uno de los óxidos estudiados. Estos experimentos abren la puerta a estudios futuros similares en otros compuestos ferro- o ferrimagnéticos que contengan iones de tierras raras y/o de metales de transición.

9.5. Bibliografía

- [1] M. Greenblatt, J. H. Pifer, B. R. McGarvey, B. M. Wanklyn, J. Chem. Phys. 74(11) (1981) 6014
- [2] R. Rosman, M. Rekveldt, J. Magn. Magn. Mat. 95 (1991) 319
- [3] R. Rosman, M. Rekveldt, Phys. Rev. B 43(10) (1991) 8437
- [4] K. N. Taylor, M. I. Darby, Physics of Rare Earth Solids, Chapman and Hall Ltd., Londres 1972
- [5] N. H. Van Dijk, S. G. E. te Velthuis, M. Th. Rekveldt, J. Siestma, S. van der Zwaag, Physica B 267-268 (1999) 88
- [6] S. Chikazumi, "Physics of ferromagnetism"; 2^a edición, Oxford University Press, Oxford 1999
- [7] J. -L. Mattei, O. Minot, M. Le Floc'h, J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) 2189
- [8] M. Le Floc'h, J. -L. Mattei, P. Laurent, O. Minot, A. M. Konn, J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) 2191
- [9] J. -L. Mattei, P. Laurent, O. Minot, M. Le Floc'h, J. Magn. Magn. Mat. 160 (1995) 23
- [10] P. Radhakrishna, J. Hammann, P. Pari, J. Magn. Magn. Mat. 23 (1981) 254

Capítulo 10

Conclusiones

Durante este trabajo, se ha llevado a cabo la caracterización estructural y magnética de los óxidos RCrO_4 (R = tierra rara).

- Las diferentes muestras han sido preparadas mediante un método de síntesis que ha permitido estabilizar el cromo en el estado de oxidación 5+, mediante el calentamiento de la mezcla inicial formada por los nitratos correspondientes, en presencia de una corriente de oxígeno. La optimización de la temperatura y tiempo de reacción ha permitido la obtención de los diferentes compuestos como fases únicas. Además, el empleo de un proceso de congelación o “quenching” desde una temperatura de 853 K ha permitido el aislamiento por primera vez del polimorfo zircón del PrCrO_4 . De hecho, dicho polimorfo es el estable a alta temperatura, ya que durante un enfriamiento lento se produce la transformación al polimorfo monazita. Sin embargo, ha sido necesario el empleo de la técnica de Altas Presiones para poder aislar este segundo polimorfo como fase única. De esta forma, se ha observado experimentalmente la primera transformación del tipo zircón \longrightarrow monazita en compuestos de fórmula general RXO_4 (X = P, As, Cr, V). La aplicación de alta presión en los óxidos RCrO_4 abre pues nuevas posibilidades para la obtención del polimorfo monazita en los demás miembros de esta familia que presentan la estructura tipo zircón en condiciones normales de presión y temperatura. Teniendo en cuenta además los resultados existentes en la bibliografía referente a la preparación de compuestos con el tipo estructural scheelita mediante altas presiones, cabe la posibilidad de que los polimorfos

zircón y monazita en los compuestos RCrO_4 den lugar a transiciones al tipo estructural scheelita e incluso a estructuras cristalinas más compactas.

- La caracterización estructural de los compuestos RCrO_4 se ha llevado a cabo mediante el empleo de las técnicas de difracción de rayos X y difracción de neutrones. Los resultados iniciales deducidos del análisis de los datos de difracción de rayos X a temperatura ambiente han sido empleados como valores iniciales en el refinamiento final de la estructura cristalina mediante la difracción de neutrones. Los valores muy precisos obtenidos para las posiciones de los átomos de oxígenos en los diferentes compuestos han permitido describir de forma correcta la estructura tipo monazita del LaCrO_4 , así como el tipo estructural zircón que presenta el resto de compuestos RCrO_4 . Se ha observado igualmente la presencia de microtensiones en los óxidos tipo zircón que se distribuyen preferentemente a lo largo de la diagonal del plano basal de la celda unidad tetragonal. Además, en el caso de los compuestos RCrO_4 ($\text{R} = \text{Nd, Tb, Tm, Yb}$) se ha observado la presencia de una distorsión ortorrómbica a bajas temperaturas, similar a la correspondiente algunos de los compuestos isoestructurales RXO_4 . Sin embargo, el valor de la temperatura de la transición estructural resulta ser significativamente superior para los RCrO_4 . En este sentido, experimentos futuros mediante la técnica de Espectroscopia Raman dará lugar a una mayor información sobre estas transiciones estructurales y, en especial, acerca de los modos de vibración correspondientes a cada tipo de distorsión estudiada.

- El detallado conocimiento estructural obtenido en los óxidos RCrO_4 ha servido de base para el posterior estudio de sus propiedades magnéticas. Para ello, se han utilizado diversas técnicas cuya resultados complementarios han proporcionado un conocimiento de las propiedades magnéticas tanto a nivel macroscópico como microscópico. Los experimentos de difracción de neutrones a bajas temperaturas por su parte, han permitido la determinación de las estructuras magnéticas de los diferentes compuestos estudiados. En este sentido, hay que mencionar que los datos de difracción de neutrones calientes con una longitud de onda de $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ han servido para determinar la estructura magnética del GdCrO_4 . En este compuesto, la presencia del isótopo natural de gadolinio dificulta en gran medida la realización con éxito de experimentos con neutrones térmicos. Asimismo, se han empleado diversas técnicas locales (Espectroscopia Mössbauer de tierras rara, Rotación-relajación de muones o Correlaciones angulares perturbadas) para obtener información adicional muy valiosa sobre las propiedades magnéticas de algunos de los óxidos RCrO_4 . Este conocimiento amplio y detallado de las propiedades magnéticas de esta

familia de compuestos ha resultado de gran utilidad en la interpretación de los resultados obtenidos mediante la técnica de Depolarización de neutrones en tres dimensiones. A partir de esta técnica ha sido posible evaluar de manera precisa la influencia de la anisotropía magnética intrínseca en la estructura de dominios magnéticos, así como en su evolución con la temperatura y el campo magnético aplicado. Por último mencionar que en el futuro sería de gran interés la realización de experimentos que permitan obtener mayor información acerca del diagrama de niveles de energía de los iones R^{3+} y Cr^{5+} . Entre dichas técnicas, cabe citar la Resonancia de spin electrónico, la Espectroscopia Óptica o la Dispersión inelástica de neutrones.

Agradecimientos

Quisiera agradecer al Dr. Regino Sáez por haberme transmitido su interés y entusiasmo por la investigación en el campo de las tierras raras y el magnetismo, de los cuales me he permitido disfrutar durante toda la realización de esta Tesis Doctoral. Además, ha sido de gran importancia la confianza que ha puesto en mí para poder realizar experimentos “poco habituales”, que han enriquecido enormemente el contenido de esta Tesis Doctoral. Además, no puedo olvidarme de aquel día en que nos convertimos en “mártires” bajo la lluvia de Grenoble. Espero que podamos volver a disfrutar de unos buenos “moules frites” parisinos muy pronto.

También deseo agradecer a la Dra. Josefa Isasi por todo su apoyo y amistad durante todos estos años. Ha sido un placer disfrutar de tantas conversaciones de ciencia y de otras muchas cosas. Y me he sentido todo un privilegiado por haber sido testigo directo del nacimiento de dos nuevos “retoños” durante este tiempo. Gracias por ese empujón “pa’lante” en los momentos difíciles, y por haber disfrutado juntos de todas y cada una de las cosas que se incluyen en esta Tesis Doctoral.

Durante estos años he vivido en “nuestro cuarto” y he visto pasar a mucha gente. Ha sido un placer ir comprobando que el buen ambiente entre todos nosotros se seguía manteniendo año tras año. Sólo me queda agradecer a todos los que son parte de este cuarto y los que día a día nos han ido visitando, todo lo vivido y compartido juntos: Esteban, David, M^a Carmen, Julio, Juan, Charo, Fernando, Carlos...Y ha sido de gran apoyo el seguir recibiendo noticias de todo lo que aquí pasaba durante mis periodos en el extranjero.

Una mención muy especial se merecen mis amigos durante la carrera (Patri, Fer, Elena, Irene, Silvia) a los que sigo viendo a pesar del paso del tiempo, aunque nuestras conversaciones hayan ido cambiando desde nuestro primer día en la facultad hasta ahora.

Asimismo, agradezco a Juan Rodríguez todo su interés mostrado en el trabajo de esta Tesis Doctoral y en su facilitarme todo lo posible mis estancias en Saclay. Espero que siga siendo tan fácil el comunicarse contigo, en poder discutir experimentos interesantes de neutrones en frente de la máquina del café o de camino a Le Guichet. Con unos minutos hablando juntos, es posible luego tirarse días y días intentando entender y disfrutar todo lo transmitido en unas cuantas frases.

No quiero olvidar agradecer a Pierre Bonville todo su entusiasmo por el estudio del YbCrO_4 , y por haber sido capaz de transmitírmelo en tan poco tiempo. Se me hizo muy corta la estancia en tu laboratorio, y volví con la maleta repleta de nuevas ideas y conocimientos. Mi única asignatura pendiente es no haber subido todavía a la Torre Eiffel, a pesar de todas tus recomendaciones.

I would like to thank so much my dear Dutch friends for all the great times that I spent in Delft and all its surroundings. My stays at the IRI were just great and so enjoyable... I realized how easy it is to “do science” in front of a good Dutch coffee. And it was an unforgettable experience to receive Santa Claus together on the 5th December when he arrived from Spain.

I would like to say a few special words to my dear Amigo Paul Gubbens, for all the great time we passed together doing experiments both in The Netherlands and at PSI. And thank you for introducing me to the wombat and the dodo. I just enjoyed so much our conversations about science, history, football,...

Special thanks to dear Wicher Kraan for having listened to me talking about so many things, and specially for having had confidence during the hard times with the terrible cryostat. It

was nice to have had you sitting next to me for some time. And I won't forget the Spanish concert in that charming church in Den Haag.

I have also had nice conversations and a great time with my Dutch friend Serdar Sakarya in Delft, during the hard night shifts at PSI and during the course in Zuoz. Thank you for all your interest and effort in "saving my soul". And of course I want to thank Niels van Dijk for all our enriching discussions about neutron depolarization and for the nice time during the conference in Rome.

I am indebted to Pierre Dalmas de Réotier and Alain Yaouanc for the nice "muon time" together. And also to Glen Stewart ("Glenny") and Steve Harker for our Mössbauer and inelastic neutron scattering exchange.

No puedo olvidar a todas las personas que he ido conociendo durante los diferentes cursos asistidos, las diversas estancias en el extranjero y los "neutron and muon beamtimes". En especial a Encarna por haberme presentado a Don Ángel Gonzalez, a Alejandro y su "tropicalómetro" y a my dear F-type friend Masae for all the nice time we passed together in Oxford and at The coseners' house.

I want to have a few special words for two good friends how succeeded in transmitting me all their enthusiasm for science, but who unfortunately didn't manage to reach the end of the Thesis road: Enrico Agosti and Anton Goosens.

Por último, quisiera agradecer a Ana todo su apoyo y cariño a pesar de la distancia. Sin ti a mi lado en los buenos y malos momentos, durante mis viajes,... no hubiera podido llegar al final de esta Tesis. Espero saber recompensar todo lo que he ido recibiendo durante todo este tiempo.

I do wish that this Thesis becomes the perfect excuse for more enjoyable discussions about science in the future.

Defensa de la alegría

Defender la alegría como una trinchera
defenderla del escándalo y la rutina
de la miseria y los miserables
de las ausencias transitorias
y las definitivas

defender la alegría como un principio
defenderla del pasmo y las pesadillas
de los neutrales y los neutrones
de las dulces infamias
y los graves diagnósticos

defender la alegría como una bandera
defenderla del rayo y la melancolía
de los ingenuos y de los canallas
de la retórica y los paros cardiacos
de las endemias y las academias

defender la alegría como un destino
defenderla del fuego y de los bomberos
de los suicidas y los homicidas
de las vacaciones y del agobio
de la obligación de estar alegres

defender la alegría como una certeza
defenderla del óxido y la roña
de la famosa pátina del tiempo
del relente y del oportunismo
de los proxenetas de la risa

defender la alegría como un derecho
defenderla de dios y del invierno
de las mayúsculas y de la muerte
de los apellidos y las lástimas
del azar

y también de la alegría.

M. Benedetti

Si la verdad tiene que morir, mi Balzac será hecho pedazos por las generaciones futuras. Pero si la verdad es imperecedera, profetizo que mi escultura hará su camino. Esta obra, sobre la que se burló todo el mundo y que fue ridiculizada por todos los medios, ya que no era posible destruirla, forma el núcleo de mi vida, el eje de mi estética. Desde el día que la concebí soy otra persona.

A. Rodin

